



# Dynamique réactionnelle de Systèmes Complexes

Lionel Poisson

## ► To cite this version:

Lionel Poisson. Dynamique réactionnelle de Systèmes Complexes. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. tel-00290490

**HAL Id: tel-00290490**

**<https://theses.hal.science/tel-00290490>**

Submitted on 25 Jun 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° D'ORDRE : 1115

UNIVERSITE PARIS-SUD 11  
FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

NOTICE

activité de recherche sur carrière complète 1995-2007

déposée le 21 décembre 2007

et présentée pour obtenir

**L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

PAR

**LIONEL POISSON**

Chargé de Recherche 2<sup>ième</sup> classe

LABORATOIRE FRANCIS PERRIN  
CEA/DSM/IRAMIS/SPAM - CNRS URA 2453

« DYNAMIQUE REACTIONNELLE DE SYSTEMES COMPLEXES »

SOUTENUE LE 23 MAI 2008 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. CHRISTIAN BORDAS	RAPPORTEUR
CHRISTOPHE JOUVET	RAPPORTEUR
CHRISTOPH MEIER	RAPPORTEUR
MEHRAN MOSTAFAVI	PRESIDENT
DAVID PARKER	
BENOIT SOEP	



*A ma famille,*

*A tous ceux qui m'ont appris,*

*A tous mes collaborateurs et étudiants qui ont contribué au présent manuscrit.*



## INDEX

CURRICULUM VITAE.....	2
<b>ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT, FORMATION, ANIMATION ET VALORISATION .....</b>	<b>3</b>
STAGES DE FORMATION .....	3
ACTIVITES D'ENSEIGNANT .....	4
ACTIVITES D'ENCADREMENT .....	5
RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES .....	6
ANIMATION DE LA RECHERCHE .....	6
VALORISATION .....	6
<b>ACTIVITES DE RECHERCHE .....</b>	<b>7</b>
PRELIMINAIRE.....	7
INTERETS SCIENTIFIQUES.....	8
DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL ET LOGICIEL .....	9
MOLECULES ORGANIQUES : UN PAS VERS LA PHOTOCHEMIE ORGANIQUE .....	11
COMPOSES CARBONES INSATURES .....	14
DYNAMIQUE DES AGREGATS PURS .....	17
SOLVATATION DE SYSTEMES EN PHASE GAZEUSE : EFFETS DE SOLVANT .....	19
DYNAMIQUE DE SYSTEMES MODELES.....	23
CONCLUSION.....	26
EVOLUTIONS ENVISAGEES.....	27
<b>CONTRATS / COLLABORATIONS.....</b>	<b>30</b>
CONTRATS .....	30
COLLABORATIONS EN COURS (2007) .....	31
<b>PUBLICATIONS.....</b>	<b>32</b>
ARTICLES PUBLIES DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE.....	32
ARTICLES ACCEPTEES DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE.....	34
ARTICLES PUBLIES DANS DES REVUES/PROCEEDINGS SANS COMITE DE LECTURE.....	34
COMMENTAIRES.....	34
HIGHLIGHTS.....	34
ARTICLES DE VULGARISATION .....	35
<b>COMMUNICATIONS ORALES.....</b>	<b>35</b>
CONFERENCES INVITEES DANS DES CONGRES .....	35
COMMUNICATIONS ORALES EN CONFERENCES .....	36
INTERVENTIONS ORALES INVITEES A DES WORKSHOPS .....	37
COMMUNICATIONS PAR AFFICHES .....	37
COMMUNICATIONS TELEVISEES .....	41
SEMINAIRES .....	41
<b>AUTRES ACTIVITES BENEVOLES.....</b>	<b>43</b>

## LIONEL POISSON

### Adresse professionnelle :

CE Saclay  
IRAMIS/SPAM Bât 522  
91191 Gif-sur-Yvette CEDEX  
Tél: + 33 1 69 08 51 61  
[lionel.poisson@cea.fr](mailto:lionel.poisson@cea.fr)

### Adresse personnelle :

99 rue de Paris  
91120 Palaiseau  
France  
Tél. : +33 1 60 14 70 15

Né le 06 aout 1974 à  
Marseille (13)  
Marié, 2 enfants  
Citoyen français  
Service militaire :  
accompli (EOR Marine)



## EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE

- Oct. 2003- **Chercheur CNRS** (CR2) – Laboratoire Francis Perrin CNRS-CEA URA 2453 **Saclay** (France)  
- *Techniques : Laser femtoseconde, Spectroscopie de photoélectron. Imagerie de vitesse.*  
- *Responsabilité d'un dispositif, développement expérimental.*
- Mars 2004 **Enseignant** – DEA de Physico-Chimie Moléculaire, Orsay, « Spectroscopie résolue en temps »
- Août 2001- **Post doctorat** - University of California at **Berkeley** (Etats-Unis) *Groupe du Pr. Daniel NEUMARK* -  
Août 2003 - *Techniques : Synchrotron (ALS). Spectroscopie de photoélectron. Lasers. Imagerie de vitesse.*  
*Interfaçage informatique. Agrégats d'hélium.*  
- *Relation utilisateurs de l'ALS. Développement d'un dispositif. Gestion de multiples expériences.*  
*Travail en équipe.*
- Oct. 1998- **Moniteur** à l'**École Polytechnique**  
Juillet 2001 *Mise au point et encadrement de travaux pratiques de chimie pour les élèves de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> année.*

## FORMATION

- 1998 - 2001 **Doctorat de Physico-Chimie Moléculaire** - Université **Paris XI** - *Mention Très Honorable* CEA Saclay / DRECAM/ SPAM - Laboratoire Francis PERRIN  
- *Techniques : Spectrométrie de masse (développement), Guide d'ions. Interfaçage informatique. Calculs théoriques.*  
- *Relations fournisseurs, Mise au point d'un dispositif. Autonomie.*
- 1994 - 1998 **Magistère** Inter-universitaire de **Chimie** de Paris - *Mention Très Bien*  
**DEA de Physico-Chimie Moléculaire** (1997 - 1998) - *Mention Très Bien, Major de Promotion*  
**Licence et Maîtrise** du Magistère (1994 - 1995) - Ecole Normale Supérieure (Paris) - *Mention Bien, Major de Promotion*
- 1995 - 1996 Préparation de l'**Agrégation** de Chimie (reçu) - Ecole Normale Supérieure (Paris)
- 1993 - 1995 **Licence** de Physique - Université d'**Aix-Marseille I**
- 1994 Entrée à l'**Ecole Normale Supérieure** (Paris), Concours D/S

## PRIX

- 1997 Vainqueur du 3<sup>ème</sup> **Défi expérimental** (Concours de chimie expérimentale organisé par Prolabo)  
1991 Lauréat du **Concours général des Lycées** (Sciences Physiques)

## LANGUES ET COMPÉTENCES INFORMATIQUES

- |          |   |
|----------|---|
| Anglais  | Courant (2 ans aux Etats-Unis).             |
| Allemand | Lu, Parlé (2 mois de séjours en Allemagne). |
| Systèmes | Windows NT, 2000, XP, UNIX, DOS.            |
| Langages | C, FORTRAN, LabVIEW.                        |

## DIVERS

- Organisateur de Concours Organisation du 4<sup>ème</sup> Défi expérimental (1997-1998)
- Responsabilités Administratives Membre du conseil du laboratoire Francis PERRIN (2006 - )  
Webmaster du Laboratoire Francis Perrin (2005 - )  
Organisation des séminaires du Laboratoire Francis Perrin (2003-2005)  
Organisation des séminaires de la Chemical Dynamics Beamline (2002-2003). Création du logo.  
Elu au conseil du laboratoire Francis PERRIN (2000 - 2001). Création du logo.

# ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT, FORMATION, ANIMATION ET VALORISATION

## STAGES DE FORMATION

### FORMATION PERMANENTE

<b>ITINERAIRES : repérer et construire son parcours de chercheur</b>	<b>2007</b>
Formation CNRS - DR4 – 5 jours – 11 au 15 juin 2007	
<b>Management de Projets : L'organisation d'un projet scientifique</b>	<b>2006</b>
Formation CNRS - DR4 – 1 jour – 4 octobre 2006	
<b>Encadrer et Valoriser la Thèse</b>	<b>2006</b>
Formation INSTN – 3 jours – 02 & 03 février 2006, 19 septembre 2006	
<b>Agrégation, Fragmentation et Thermodynamique des Systèmes Complexes Isolés</b>	<b>2005</b>
Atelier GDR – 5 jours – 22 au 25 mai 2005	

### STAGES DE RECHERCHE :

<b>Licence</b>	<b>novembre 1994 – janvier 1995</b>
Étude numérique de la stabilité d'ions dans un champ quadripolaire perturbé par une composante basse fréquence. (ENS - Christian ROLANDO) (1 poster)	
<b>Maîtrise</b>	<b>juillet 1995</b>
Étude d'agrégats métalliques solvatés [1] et de la fragmentation moléculaire induite par la collision d'un atome d'hydrogène [2]. (C.E. Saclay - Jean-Michel MESTDAGH et ENS - Christian ROLANDO) (2 articles)	
<b>DEA</b>	<b>janvier 1998 - juin 1998</b>
Mise au point d'un dispositif expérimental de fragmentation induite par collision [3] (C.E. Saclay - Jean-Michel MESTDAGH) (1 article, 1 poster)	



## ACTIVITÉS D'ENSEIGNANT

### ENSEIGNANT

#### En DEA

2004 -

Préparation, présentation et examen du DEA de Physico-Chimie Moléculaire, option  
« Spectroscopie résolue en temps » (2 x 3h). Option proposée en 2004, 2007

#### Moniteur à l'École Polytechnique

1998 – 2001

Mise au point et encadrement de travaux pratiques de chimie dans le cadre des MODEX et des TREX (approche d'un sujet de Recherche par les élèves sur 5 à 18 journées de TP). Les sujets préparés portaient sur divers aspects de la synthèse de la coniférine et d'une métalloporphyrine. Les élèves ont donc été confrontés à des problèmes de chimie organique, organométallique et de chimie physique (étude UV de la métalloporphyrine).

#### Enseignant au titre du Service National (EOR Marine)

1996 – 1997

Rédaction de cours par correspondance de Physique (niveau Terminale S / Sup), dans le cadre de la préparation des officiers marinières au concours de l'Ecole Militaire de la Flotte. Rédaction de concours blancs et correction des copies. Cours de bureautique (rudiments).

### CONFÉRENCIER

#### Terminale S

1998 – 2000

2 conférences en Terminale S avec Jean-Michel MESTDAGH lycée Auguste Blanqui (93), dans le cadre de l'enseignement de spécialité « cinétique ultra rapide ».

### ORGANISATEUR DE CONCOURS

#### Défi expérimental (Merck-Prolabo)

1997 – 1998

Organisation scientifique du 4<sup>ième</sup> Défi expérimental. Sélection et création de manipulations démonstratives et spectaculaires dans le but de juger les capacités expérimentales et la compréhension de la chimie par des groupes d'étudiants et des élèves de Grandes Ecoles.

### INTERROGATEUR EN CLASSES PRÉPARATOIRES

#### Mathématique spéciale

1995 – 1996

Section P, au lycée Saint-Louis

#### Mathématique supérieure

1997 – 1998

Section BCPST, au lycée Henri IV

**ACTIVITÉS D'ENCADREMENT****SCIENTIFIQUES****11 MOIS**

Accueil sur Synchrotron

Beamline 9.0.2.3 Advanced Light Source, LBNL, Berkeley

Octobre 2001-Août 2003

Temps cumulé env. 5 mois

Accueil sur Plateforme Laser Femto

LUCA, Saclay Laser-matter Interaction Center, Saclay, France

Octobre 2003 –

Temps cumulé env. 6 mois

**POST-DOCTORANTS****15 MOIS**

Dr. Kevin RAFFAEL

Octobre 2004-Septembre 2005

Dr. Raman MAKSIMENKA, Université de Würzburg, Allemagne

Novembre 2005

**DOCTORANTS****9 MOIS**

Nicholas FROM, Université de Leeds, Grande-Bretagne

Novembre 2004

Marcela CORIU, Université de Nijmegen, Pays-Bas

décembre 2003 &amp; juin 2004

Bastian NOLLER, Université de Würzburg, Allemagne

Novembre 2005

Bastian NOLLER, cotutelle Université de Würzburg &amp; Paris-Sud

Sept. 2007-fév. 2008

**STAGES UNIVERSITAIRES****9 MOIS**

Coraline BRANGBOUR, Maîtrise, Université de Marne-la-Vallée

Mai 2004-Juillet 2004

Satchin SOORKIA, Master 2, Université de Paris VI

Février 2005- Juin 2005

Aurélien LASOROSKI, Licence 3, Ecole Normale Supérieure

Novembre 2007

**STAGE INGÉNIEUR****2 MOIS**Stéphane CROMBEZ, ENSI Bourges, 2<sup>ème</sup> année

Juin 2004-Juillet 2004

**STAGE TECHNICIEN****2 MOIS**Romain DELAVault, BTS IRIS Poitiers, 1<sup>ère</sup> année

Mai 2007-Juin 2007

## **RESPONSABILITÉS ADMINISTRATIVES**

### **MEMBRE DU CONSEIL DE LABORATOIRE (LFP)**

**2006-**

Membre désigné.

### **MEMBRE DU CONSEIL DE LABORATOIRE (LFP)**

**2000-2001**

Représentant thésard. Participation à la création du nouveau laboratoire. Discussions sur les perspectives. Création du logo du laboratoire.

### **REPRÉSENTANT ÉLÈVE À LA COMMISSION DES ÉTUDES DE L'ENS**

**1995-1996**

Discussions sur la mise en place d'une nouvelle mouture du magistère inter-universitaire de chimie de Paris.

## **ANIMATION DE LA RECHERCHE**

### **WEBMASTER DU LABORATOIRE FRANCIS PERRIN ET DU DRECAM/SPAM**

**2005-**

Programmation et migration du site LFP de la technologie statique HTML vers dynamique PHP/SQL. Migration du design vers des feuilles de style CSS.

### **ORGANISATION DES SÉMINAIRES DU LABORATOIRE FRANCIS PERRIN**

**2003-2005**

Planification, Invitations et Introductions.

### **ORGANISATION DES SÉMINAIRES DE LA BEAMLINE 9.0.2 (ALS)**

**2002-2003**

Planification, Invitations et Introductions.

## **VALORISATION**

### **LICENCES INFORMATIQUES:**

1. L7322 – janvier 2007 – **KAIST – Chemical Dynamics and Nano-materials Lab (Daejeon, Korea)** – Programme « LV\_pBASEX »
2. L7383 – mars 2007 – **University of Chicago – Chemical reaction dynamics and spectroscopy Lab (Chicago, USA)** – Programme « LV\_pBASEX »
3. L10318 – octobre 2007 – **Texas A&M University – North Research group (College Station, TX, USA)** – Programme « LV\_pBASEX »

## ACTIVITÉS DE RECHERCHE

### PRÉLIMINAIRE

Mes activités de Recherche ont débuté en 1994, lors d'un stage de Maîtrise effectué avec Christian ROLANDO, à l'Ecole Normale Supérieure (Paris), et Jean-Michel MESTDAGH, au Commissariat à l'Energie Atomique (Saclay). Après avoir passé l'Agrégation de Chimie et effectué mon service militaire, je suis revenu à Saclay à l'occasion de mon stage de DEA (1998), suivi de ma thèse (1998-2001), effectuée sous la direction de Jean-Michel MESTDAGH. Le groupe, alors dirigé par Jean-Paul VISTICOT, était spécialisé dans la dynamique réactionnelle, en particulier dans l'étude de produits de réactions biomoléculaires déposés sur agrégats. Depuis peu, le laboratoire s'était aussi investi dans la dynamique résolue en temps et Pierre PRADEL venait de rejoindre le groupe avec une machine dédiée aux agrégats de carbone. C'est sur ce dispositif expérimental que j'ai effectué ma thèse. Une source d'ions solvatés ainsi qu'une cellule de collisions avait été installées avant mon arrivée. J'ai alors participé à la mise au point des nouveaux instruments pour finalement gérer complètement l'expérience après le départ en retraite de Pierre PRADEL, au milieu de ma thèse. Grâce à ce dispositif expérimental, nous avons pu développer une thématique nouvelle et novatrice dans le laboratoire.

J'ai effectué ensuite un stage post-doctoral dans le laboratoire du professeur Daniel NEUMARK à Berkeley (Californie, Etats-Unis). Ce laboratoire est spécialisé dans les études de dynamique réactionnelle, avec objectif principal de rendre compte des champs de force mis en jeu lors de réactions chimiques, par un examen approfondi des modifications de structure électronique en cours de réaction. La technique expérimentale « phare » de ce laboratoire est la spectroscopie de photoélectrons. J'ai eu la chance de travailler sur différents dispositifs expérimentaux de ce laboratoire, ce qui m'a permis de me familiariser avec plusieurs aspects de cette spectroscopie. Comme nous le verrons dans le détail des projets auxquels j'ai participé, j'ai utilisé ou développé des dispositifs expérimentaux faisant intervenir, par exemple, une bouteille magnétique ou de l'imagerie de vitesse, ce qui m'a beaucoup servi par la suite. Le dispositif expérimental sur lequel j'étais affecté est installé à l'Advanced Light Source (ALS), le synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération implanté à Berkeley et plus précisément sur le terminal 3 de la ligne de lumière de 9.0.2 (« Chemical Dynamics Beamline »), dirigée par le Pr. Stephen LEONE. Je tenais la fonction de post-doc de ce terminal, et j'étais responsable de l'accueil des utilisateurs extérieurs, ce qui m'impliquait dans toutes les expériences réalisées sur ce terminal de la ligne de lumière, en plus de mon propre projet scientifique. Depuis mon départ, je suis resté en contact avec mon ancienne équipe, et j'ai continué à collaborer avec eux.

J'ai alors intégré l'équipe « Dynamique réactionnelle » du Laboratoire Francis Perrin le 1<sup>er</sup> octobre 2003, comme Chargé de Recherches 2<sup>ème</sup> classe sur la base d'un projet portant sur l'étude de la dynamique réactionnelle de systèmes moléculaires complexes déposés sur agrégats. Il s'agit d'un projet ambitieux qui suppose l'étude d'un phénomène complexe par l'analyse poussée de données expérimentales. Afin

d'aborder les problèmes sous-jacents de façon progressive, nous nous sommes dirigés dans un premier temps vers la dynamique de molécules complexes dont les molécules photochromes sont un bon exemple. Récemment, nous avons pu observer la dynamique de systèmes déposés.

Par ailleurs, je prends une part importante dans la gestion et l'encadrement des projets de dynamique aux temps courts qui ont eu lieu sur l'expérience du Laboratoire Francis Perrin basée sur le serveur laser européen SLIC. Ceci est dans la continuité de l'activité d'accueil que j'avais débutée sur Synchrotron à Berkeley. Ayant passé environ 1 an, en temps cumulé, à m'occuper de l'accueil, j'ai eu la chance d'être impliqué dans des projets explorant des aspects variés de ma thématique et utilisant des techniques novatrices, élargissant ainsi mes connaissances autant scientifiques que techniques. La différence, maintenant, est que je peux choisir les collaborations qui me semblent les plus prometteuses.

## **INTÉRÊTS SCIENTIFIQUES**

Les activités de recherche principales que j'ai abordées, touchent aux agrégats et à la réactivité ou plus généralement à la dynamique réactionnelle de systèmes complexes, d'un point de vue expérimental.

La dynamique réactionnelle est l'étude du comportement d'un système moléculaire, ou d'un ensemble de systèmes atomiques et moléculaires en réponse à une excitation externe photonique ou collisionnelle. Ces excitations localisent de manière différente l'énergie déposée, et peuvent être accompagnés de réaménagement de liaisons chimiques dans la molécule. Quelque soit le mode d'excitation choisi, ces réaménagements peuvent avoir soit un caractère plutôt statistique, soit un caractère impulsif. Dans ce dernier cas, qui intervient dans toutes les dynamiques rapides ( $< 10$  ps), les modifications structurales de la molécule ont lieu selon le ou les quelques degrés de libertés du système concernés par le processus d'excitation. Il s'agit donc d'une évolution directe où l'énergie n'est pas thermodynamiquement équirépartie dans tous les modes de vibration de la molécule. Un système a priori complexe peut donc, dans le cadre d'une évolution très rapide où seules quelques coordonnées sont concernées, présenter une évolution obéissant à un modèle extrêmement simplifié. La dynamique réactionnelle a donc, en soi, pour but d'isoler les coordonnées par lesquelles s'écoule l'énergie déposée par le processus d'excitation.

Dans le cadre d'une excitation résolue en énergie (spectroscopie), cela implique de trouver l'état vibrationnel d'un état électronique correspondant au couplage entre la géométrie initiale (zone Franck-Condon...) et le canal réactionnel étudié. Si cet état n'est pas résolu (large bande), le processus pourrait être considéré comme statistique (indépendant de l'état initial peuplé) ou impulsif (durée de vie courte).

Dans le cadre d'une excitation résolue en temps, cela amène à la création d'un paquet d'ondes vibrationnelles cohérent induisant la réaction. Si une évolution rapide est observée (couplages forts entre les modes peuplés), le phénomène étudié est impulsif, sinon il faut attendre que les couplages faibles entre modes soient entrés en jeu pour continuer la réaction, et le processus s'approche d'une évolution statistique. Seule la résolution temporelle permet donc de faire la différence.

Je me suis intéressé à des systèmes complexes par leur nombre de degrés de liberté, donc par leur nombre d'états structuraux (isomères), électroniques (états excités) ou vibrationnels potentiellement impliqués dans les dynamiques de relaxation énergétiques observées. L'objectif a été d'étudier des systèmes aussi proches possibles de problématiques liées à la chimie organique. Celle-ci présente certes des molécules à squelette carboné (voir chapitre « Molécules Organiques : un pas vers la photochimie organique »), mais aussi des intermédiaires réactionnels très réactifs (voir chapitre « Composés carbonés insaturés »). Plus généralement les réactions ont lieu dans un solvant, d'où l'intérêt d'en étudier l'influence de manière quantifiée. C'est la raison pour laquelle j'ai étudié des systèmes déposés sur agrégats afin de bénéficier de la puissance des techniques de la phase gazeuse tout en utilisant un solvant modèle et modifiable à volonté (voir chapitre « Solvation des systèmes en phase gazeuse : effets de solvant »). Naturellement, cela m'a aussi conduit à étudier préalablement un certain nombre de problématiques liées à la structure électronique des agrégats (voir chapitre « Dynamique d'agrégats purs ») et à des systèmes modèles (voir chapitres « Molécules organiques : un pas vers la photochimie organique » et « Dynamique des systèmes modèles »). L'évolution de ce programme de recherche structure mon activité et, nous le verrons plus loin en détail, détermine mes projets scientifiques.

Cette notice commence par une évocation rapide des innovations techniques dans lesquelles je suis intervenu afin de tirer un parti maximum des dispositifs expérimentaux utilisés. Ensuite, pour chaque classe de systèmes étudiés, sont présentés les résultats obtenus et les perspectives à court terme. En dernière partie, je fixe le cadre général des mes projets.

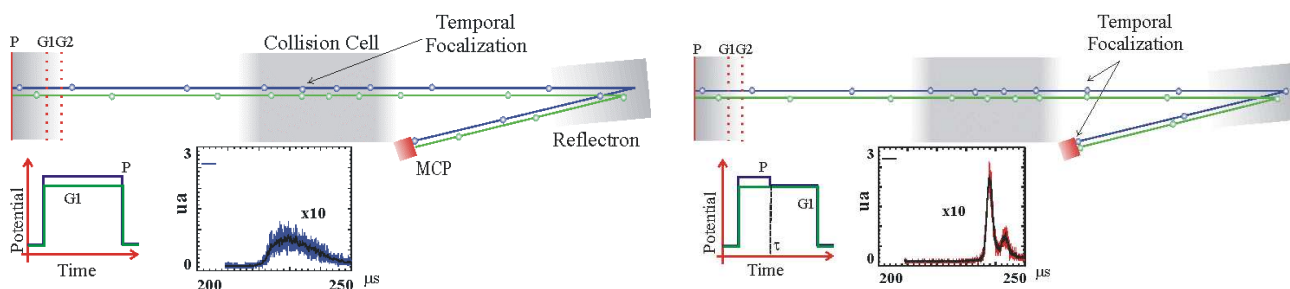
## **DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL ET LOGICIEL**

L'optimisation instrumentale et logicielle est fondamentale dans les études expérimentales de dynamique réactionnelle car elle peut permettre un gain de temps important et une meilleure qualité des résultats, mais aussi, rendre possible certaines expériences délicates. Le but est de n'être limité que par les appareils relevant d'un investissement lourd.

Dans cette partie sont décrits les développements expérimentaux et logiciels originaux auxquels j'ai participé.

## **WILEY-MCLAREN À DOUBLE IMPULSION**

Ce dispositif expérimental a été mis au point dans le but de limiter la dispersion énergétique des ions, intrinsèque au dispositif d'extraction de Wiley-McLaren, dans le cas de temps de vol long [3]. Le point de focalisation temporelle d'un faisceau d'ion peut donc être repoussé spatialement, ce qui permet l'introduction d'une cellule à énergie variable dans un spectromètre de masse à temps de vol.



**Figure 1: Dispositif de Wiley-McLaren sans et avec utilisation de la double impulsion pour un tube de vol disposant d'une chambre de potentiel variable.**

Ce dispositif a inspiré une récente expérience mise au point à Toulouse.

### **SPECTROMÈTRE DE MASSE VERSATILE**

Ce spectromètre de masse a été conçu pour être capable de s'adapter sur différents dispositifs expérimentaux de l'ALS. Modulable et versatile avec possibilité d'ajouter ou d'enlever très rapidement des plaques de déflexion et lentilles électrostatiques. Arrivée de potentiels blindés pour l'utilisation en imagerie d'ion et d'électron. Entièrement flottant avec un module pour conduire des expériences de coïncidences. Réalisé en deux exemplaires. [8-11,13], ce dispositif a permis, entre autre, de s'absoudre du mu-métal dans les expériences d'imagerie d'électron.

### **SOURCE D'AGRÉGATS DÉPOSÉS**

Cette source amovible de génération d'agrégats a été conçue pour permettre un alignement préalable externe. Il est possible de monter un four ou des aiguilles pour des pick-up. La pression contrôlée par gauges capacitatives absolues.

### **LOGICIEL D'ACQUISITION**

Afin de rendre les expériences, dont j'ai eu la responsabilité, accessibles aux utilisateurs extérieurs, et afin de tirer parti pleinement des détecteurs utilisés, j'ai développé un logiciel multitâche. Il permet le contrôle de l'expérience, capable de gérer simultanément plus d'une dizaine d'appareils de mesure (oscilloscopes, caméras), d'acquisition (gauges, multimètres...) ou de contrôle (ALS, NOPA, platine de translation, retardateur d'imputions...). Il permet de faire varier de multiples paramètres simultanément de façon corrélée ou non tout en procédant à des acquisitions multiples.

### **LOGICIELS DE TRAITEMENT**

Un logiciel de traitement et d'analyse de données a aussi été mis au point, et permet de manipuler des images et des séries de données. Il est disponible gratuitement sous accord de Licence CEA-CNRS sous le nom « Imaging\_Analyse », mais est réservé aux collaborateurs proches. Une version comportant uniquement le module d'inversion pBasex est disponible aussi sous accord de Licence sous le nom « LV\_pBASEX ». Cette version est disponible sur simple requête. 3 licences ont été concédées à ce jour.

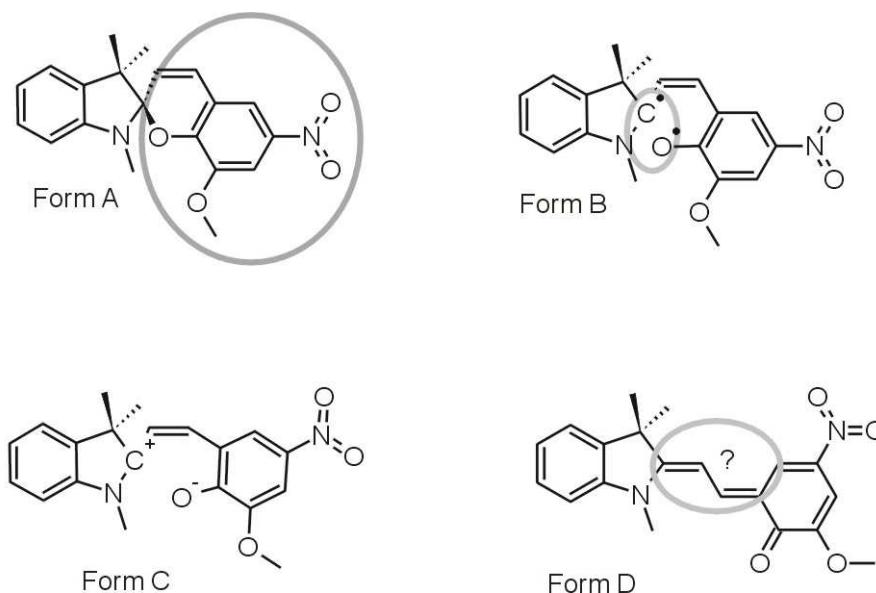
[http://www-lfp.cea.fr/ast\\_visu.php?num=338](http://www-lfp.cea.fr/ast_visu.php?num=338)

## MOLÉCULES ORGANIQUES : UN PAS VERS LA PHOTOCHEMIE ORGANIQUE

Les systèmes moléculaires étudiés dans cette partie disposent d'une complexité structurale, ce qui permet une excitation localisée sur un des différents groupements de la molécule. Nous nous attendons donc à sonder des transferts d'énergie électronique, ou de charge, d'une partie à l'autre de la molécule. Une liaison hydrogène intramoléculaire est ainsi un bon candidat pour provoquer un transfert d'hydrogène ou de proton, donc de charge, dans une molécule. L'observation de ces migrations d'excitation d'une partie à l'autre de la molécule nous rapproche d'un système bimoléculaire.

### DYNAMIQUE DE SYSTÈMES COMPLEXES : LES PHOTOCROMES

Les photochromes sont des molécules bistables capables de coexister sous deux formes isomères dont les spectres d'absorption ne se recouvrent pas. Le passage d'une forme à l'autre se fait par interaction avec la lumière. Les spiropyranes par exemple, absorbent dans l'ultra-violet lorsqu'ils sont dans leur forme la plus stable. Cette absorption induit un changement de forme dans l'état excité qui aboutit à la formation d'une mérocyanine qui absorbe dans le visible. Cette absorption induit à son tour une isomérisation qui permet le retour à la forme la plus stable.



**Figure 2: Espèces identifiées dans la dynamique des spiropyranes. Le cercle gris représente la localisation de l'excitation électronique.**

Ces molécules présentent un intérêt industriel très grand du fait de leur utilisation potentielle comme mémoire optique et interrupteurs électro-optiques selon les substituants qu'elles présentent. Le GDRI 93- PHENICS – « Photocommutation des molécules organiques, systèmes et applications », dans lequel je suis impliqué, établit un partenariat entre des groupes Japonais, Chinois, Russes et Français dans cet axe de recherche. D'un point de vue plus fondamental, les molécules photochromes présentent, quasiment toutes, des cycles aromatiques indépendants (forme absorbant l'UV, électriquement isolante) et connectés (forme absorbant la lumière visible, électriquement conductrice). L'état électronique excité initialement est donc localisé sur une partie de la molécule avant de relaxer, via des intersections coniques, vers les états électroniques impliquant l'ensemble de la molécule. Ceci représente un modèle



pour l'étude des changements de configuration électronique qui sont bien suivis par spectroscopie de photoélectron. La dynamique ayant lieu dans l'état excité, la compréhension de la dynamique aux temps courts peut être fondamentale en vue de l'amélioration de ces composés.

Nous avons étudié la dynamique en phase gazeuse de 3 spiropyranes et une spironaphtoxazine en utilisant la spectroscopie de photoélectron résolue en temps et la spectrométrie de masse [14]. Cette étude a été conduite en collaboration avec Guy Buntinx du LASIR (Université de Lille I) qui a réalisé des expériences sur ces mêmes molécules en solution. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une dynamique en 4 étapes dans la première nanoseconde suivant l'excitation à 266 nm. La localisation sur la molécule de l'état excité initial a été obtenue (Form A de la Figure 2). Il s'en suit une relaxation rapide vers une liaison  $\sigma^*$  (Form B en 50 fs) induisant l'ouverture du cycle, puis la formation d'un « état obscur » attribué à un état zwitterionique (Form C en 300 fs) suivi par l'apparition d'une forme délocalisée (Form D en 6 à 15 ps).

Ce projet possède plusieurs voies d'évolution possible. Des expériences ont été réalisées sur des spiropyranes et spironaphtoxazines connues pour posséder une dynamique évoluant dans l'état singulet ou l'état triplet (présence d'un groupement  $\text{NO}_2$ ) et des comparaisons sont en cours afin d'identifier plus précisément la nature de la dernière espèce. D'autres expériences ont été réalisées, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Pr. Francisco RAYMO (Université de Floride à Coral Gables, Etats-Unis), sur des molécules de synthèse, basées sur un squelette oxazine. Des contacts sont aussi en cours avec le Pr. Jean-Luc POZZO (Université de Bordeaux) pour continuer l'étude sur des molécules du même type. Enfin, les molécules anils, dont la conversion se fait via un transfert d'hydrogène intramoléculaire, sont aussi de bonnes candidates pour ce type d'études. Une collaboration va être mise en place avec Keitaro NAKATANI (ENS Cachan) pour l'étude de ce type de molécules.

#### COLLABORATION : RELAXATION ÉLECTRONIQUE DES PORPHYRINES

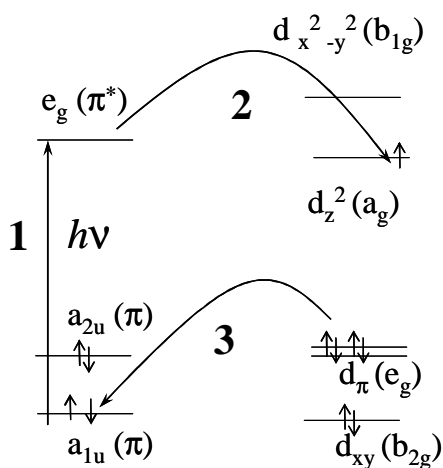


Figure 3: Dynamique de relaxation d'une porphyrine ligandant un métal à couche non pleine.

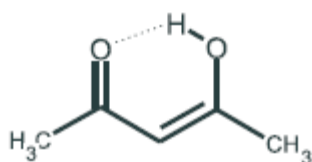
Porphyrin

Metal Co(II)  $d^7$

Des études conduites avec Niloufar SHAFIZADEH (Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Orsay) nous ont permis de nous intéresser à la dynamique de relaxation de porphyrines métallés [15]. Le but ici est d'établir un modèle de relaxation énergétique pour ces molécules dont le squelette est répandu dans le monde vivant, aussi bien animal que végétal. Nous avons pu ainsi suivre la dynamique de transfert de charge de la porphyrine vers le cœur métallique en fonction du métal considéré. Nous avons observé une dynamique en deux temps. L'état excité initial est le squelette porphyrinique de la molécule (bande de SORET, absorption très proche d'un métal à l'autre). Le métal reçoit, dans un temps de l'ordre de 50 à 100 fs, un électron dans ses couches (d) élevées, pour former un état à transfert de charge. Il y a ensuite rétro-donation et transfert d'un électron (d) de basse énergie vers le « trou » de la porphyrine en environ 1 à 2 ps. La dynamique observée sur la tétraphényle porphyrine de Zinc, présente un premier temps de déclin de l'environ 600 fs, car le zinc a ses couches (d) pleines dans ce complexe, et la relaxation prend donc un autre chemin. Récemment, nous avons observé une dynamique similaire dans la vitamine B<sub>12</sub> [21].

#### **COLLABORATION : RELAXATION ÉLECTRONIQUE DE L'ACÉTYLACÉTONE**

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Pascale ROUBIN (PIIM, Marseille) la dynamique de l'acétylacétone en phase gazeuse a été conduite. Il s'agit d'une dicétone,



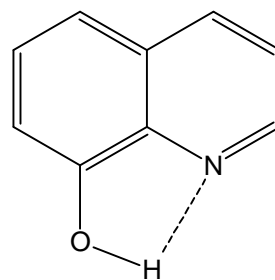
**Figure 4: Acétylacétone**

présentant dans son état fondamental une liaison hydrogène intramoléculaire. L'état excité S<sub>2</sub> est connu pour être entièrement symétrique, l'hydrogène étant équidistant des deux oxygènes. Le mouvement de cet hydrogène est donc une coordonnée affectée lors de

l'excitation de l'acétylacétone. Une résonance intermédiaire a permis de suivre l'évolution du système dans son état S<sub>2</sub>, avant sa relaxation vers S<sub>1</sub> qu'il effectue en environ 1.4 ps. Ainsi le paquet d'onde quitte la région Franck-Condon en environ 70 fs (probablement par migration de l'atome d'hydrogène), pour atteindre une région où les modes de vibrations excités permettent une résonance d'ionisation. Ces modes sont couplés en 120 fs à d'autres modes de vibrations qui vont conduire à la relaxation vers l'état S<sub>1</sub> en 1.4 ps.

#### **COLLABORATION : RELAXATION ÉLECTRONIQUE D'HYDROXYQUINOLÉINES**

L'étude de la dynamique des plusieurs hydroxyquinoléines a été conduite en collaboration avec Olivier POIZAT (LASIR, Lille). La 8-hydroxyquinoléine présente une liaison hydrogène intramoléculaire, qui induit une migration de l'atome d'hydrogène dans l'état excité. Le but ici est de comprendre les étapes de ce transfert, et d'identifier les états électroniques impliqués. Des études ont aussi été conduites sur la 6- et la 5-hydroxyquinoléine, qui ne présentent pas de liaison intramoléculaire, à titre de comparaison. Les expériences sont en cours de dépouillement.



**Figure 5: 8-Hydroxyquinoléine**

## A VENIR...

Parmi les molécules étudiées, certaines procèdent à des isomérisations, d'autre effectuent des réactions d'oxydoréduction interne, et enfin d'autres voient leur relaxation corrélés à la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Cette thématique est en plein essor avec, outre l'étude de molécules dérivées de celles présentées, de nouvelles collaborations en préparation concernant, entre autre, l'étude d'anils photochromes (photochromisme induit par transfert d'hydrogène).

## COMPOSÉS CARBONÉS INSATURÉS

La chimie de la combustion, celle de l'atmosphère terrestre ou du milieu interstellaire impliquent souvent des intermédiaires très réactifs excités électroniquement, parmi lesquels les agrégats de carbone, les radicaux et les carbènes jouent un grand rôle. La structure et la réactivité de ces espèces chimiques sont à peu près connues lorsqu'elles sont à l'état électronique fondamental neutre et ionique. Ce n'est pas le cas, et de loin, quand ces espèces sont excitées électroniquement, alors que ces structures sont soumises dans leur environnement naturel à des excitations photoniques permanentes. Je me suis intéressé à divers aspects de cette problématique.

## ÉTUDE DE LA RELAXATION DE $C_4^{-*}$ (UC BERKELEY)

Les agrégats de carbone interviennent de façon importante dans des domaines aussi variés que l'astrophysique, la chimie ou les sciences des matériaux. Par exemple, ils sont présents dans les atmosphères d'étoiles et dans les flammes. Sous forme de nanotubes, ils présentent des propriétés électriques très intéressantes. Leur structure électronique est donc un objet d'étude particulièrement important. Le point que j'ai abordé, au cours de mon post-doc, est la dynamique de relaxation d'une excitation électronique dans des agrégats de carbone chargés négativement. Les anions de carbone sont intéressants par eux-mêmes dans la mesure où ce sont de très rares espèces chargées négativement qui sont suffisamment stables pour avoir des niveaux excités non dissociatifs. La technique utilisée pour leur étude est la spectroscopie de photoélectron. Il s'agit d'expérience pompe-sonde, la pompe crée l'état électronique excité, et la sonde neutralise l'agrégat par photo-détachement. Le spectre de photoélectron permet alors de remonter à l'énergie de l'état électronique de l'agrégat excité à l'instant où est appliquée la sonde (technique FPES). L'évolution de cet état électronique en fonction de l'écart temporel pompe - sonde donne des informations sur la relaxation moléculaire. Malheureusement, aucune dépendance temporelle n'a été observée sur le système  $C_4^-$ , pour les énergies du laser de pompe disponible. Le dispositif expérimental utilisé a maintenant été réorienté pour effectuer des expériences de pompe-sonde suivies par imagerie de photoélectron.

## COLLABORATION : COMBUSTION D'UNE FLAMME (ALS)

Cette étude a été conduite en collaboration avec le Pr. Terrill COOL (Cornell University), le Pr. Phillip WESTMORELAND (UMass Amherst) et le Dr. Andrew McILROY (Sandia National Lab).

La compréhension de la dynamique de combustion est un enjeu important pour améliorer l'utilisation des ressources énergétiques de la planète et donc pour la protection de notre environnement. La combustion est un phénomène essentiellement collisionnel qui passe par la formation d'espèces

radicalaires successives et caractéristiques des conditions initiales de la flamme. Les modèles établis pour en rendre compte demandent encore un calibrage expérimental.

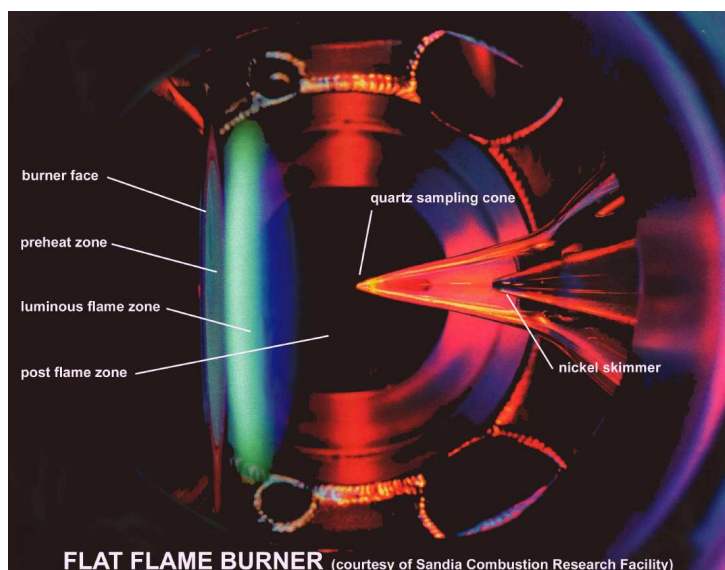


Figure 6: de McKenna devant l'écorceur d'extraction des radicaux.

L'utilisation d'un brûleur plan de McKenna, en flux continu, permet de corréler la position dans la flamme avec le temps de combustion. Un écorceur en pyrex pénétrant, à distance variable, au cœur de la flamme prélève alors les produits formés à un moment donné, tout en stoppant leur évolution collisionnelle [11]. L'analyse des produits formés par photo-ionisation/spectrométrie de masse informe alors sur la dynamique de la flamme. Par ailleurs, le flux de radicaux obtenus par la combustion fait de cette méthode une excellente méthode de synthèse de ces espèces. Les premiers résultats montrent que l'utilisation de l'ALS permet ici d'obtenir des seuils d'ionisation précis pour les radicaux créés par la combustion, ce qui a permis de lever certaines ambiguïtés de masse telle que allène / propyne [10].

#### COLLABORATION : PHOTO-IONISATION D'AGRÉGATS DE CARBONE

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le responsable scientifique permanent de la ligne de lumière (Dr. Musaid AHMED), deux autres post-doctorants de la ligne de lumière (Dr. Jinian SHU et Dr. Christophe NICOLAS) et un théoricien (Dr. Majdi HOCHLAF).

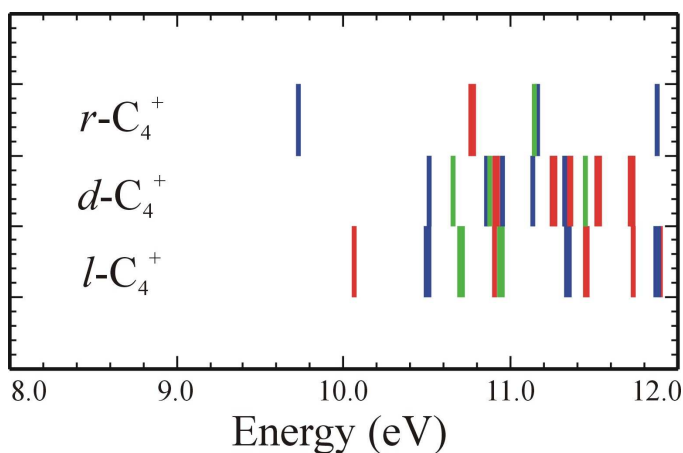
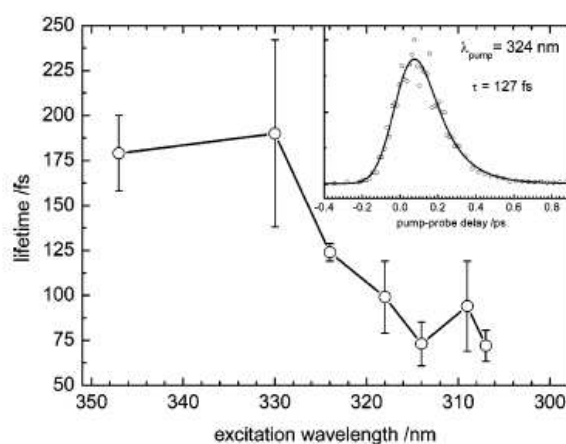


Figure 7: Ensemble des transitions attendues dans l'ionisation de  $C_4^+$ , pour les différentes géométries attendues. Le rendement d'ionisation est approximativement l'intégrale des ces transitions.

Un nouveau dispositif expérimental a été construit, permettant de créer un faisceau de molécules neutres à partir d'une source à ablation laser, dans le but d'étudier la photo-ionisation de molécules biologiques (MALD). Dans un premier temps, nous avons étudié la photo-ionisation des agrégats de carbone formés par irradiation laser d'un barreau de graphite de grande pureté. Les agrégats de carbone interviennent dans des milieux extrêmes, en chimie de la combustion, et plus particulièrement dans le mécanisme de formation des composants de la suie, ou en astrochimie. Le but ici était d'obtenir des informations sur les géométries possibles des agrégats et sur la spectroscopie des ions correspondants. Les courbes de rendement d'ionisation ont ainsi été obtenues pour C, C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>. Elles présentent un seuil d'ionisation compatible avec les données de la littérature. La structure de la courbe obtenue pour C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> a été interprétée par des calculs de M. HOCHLAF (Université de Marne-la-Vallée). Le rendement d'ionisation de C<sub>3</sub> présente une structure qui s'interprète par différents niveaux excités de C<sub>3</sub><sup>+</sup>[13]. En revanche C<sub>4</sub> est le premier des C<sub>n</sub> qui ne présente plus de structure, à la résolution que nous avons utilisée. Ceci est dû à la grande diversité de géométrie initiale, et au nombre d'états excités accessibles [18].

## DYNAMIQUE DES RADICAUX ET DES CARBÈNES

Suite à une collaboration avec Ingo FISCHER (Université de Würzburg, Allemagne), un étudiant, Bastian NOLLER, a décidé d'effectuer une thèse en cotutelle entre Würzburg et Saclay. J'ai le plaisir d'encadrer Bastian au quotidien lors de ses séjours en France. Le but ici, est d'étudier des systèmes insaturés qui interviennent comme intermédiaires réactionnels dans de nombreuses réactions chimiques. Nous avons débuté par l'étude de la dynamique de deux radicaux : Tertiobutyle [17] et Phényle. Ces expériences ont eu lieu sur la nouvelle plateforme laser PLFA implantée à Saclay (1 KHz, longueur d'onde facilement accordable). Nous avons mis en évidence une étape clé dans la dynamique du radical tertiobutyle, en observant une variation du temps de relaxation du radical excité, en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe, dans la même bande d'absorption. Cette évolution indique le passage d'une barrière d'activation qui conduit à l'ouverture d'une coordonnée réactionnelle.



**Figure 8: Evolution du temps de relaxation du radical Tertiobutyle en fonction de la longueur d'onde d'excitation.**

A l'échelle nanoseconde, cela se traduit par un temps plus lent pour l'observation de la fragmentation par perte d'un atome d'hydrogène, marque de la relaxation vers l'état fondamental et d'une répartition

statistique de l'énergie vibrationnelle. Ce nouveau canal réactionnel semble donc localiser l'énergie d'excitation dans un état, plus faiblement couplé vers l'état fondamental, que le canal accédé à plus faible énergie. Les résultats sur le radical phényle sont en cours de dépouillement.

Plus récemment, nous avons étudié la dynamique de différents carbènes (1-phényléthylidène et composés substitués) dont la synthèse a été réalisée par Bastian. Les résultats sont en cours de dépouillement.

#### **A VENIR...**

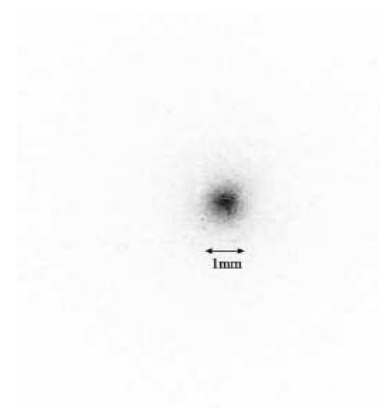
Le thème de recherche sur les radicaux et carbènes est renforcé par la présence d'un thésard en cotutelle. Cette thèse est actuellement en plein essor. En accord avec les co-directeurs de Bastian NOLLER, je participe largement aux orientations de cette thèse, notamment en ce qui concerne le dépôt de ces espèces extrêmement réactives sur agrégat (voir le sous-chapitre « Dynamique réactionnelle des réactions environnées »). En effet, entourées d'un solvant comme du diméthyléther, qui possède des doublets libres, la réactivité de ces molécules sera modifiée, et la dynamique correspondante sera affectée. Ces modifications nous permettront d'obtenir des informations sur les états électroniques mis en jeux.

#### **DYNAMIQUE DES AGRÉGATS PURS**

Lorsqu'ils ont perdu un électron, les gaz rares ne sont plus nobles, iso-électroniques des halogènes. Nous nous attendons donc à ce qu'ils aient une réactivité, utilisée par ailleurs dans les lasers « eximère ». Nous en avons observé la signature dans nos études sur l'ionisation des agrégats d'hélium et d'argon, où a été observé une dynamique électronique et une « dynamique moléculaire expérimentale ».

#### **ÉTUDE DE L'IONISATION DES AGRÉGATS D'HÉLIUM 4 (ALS)**

Les agrégats d'hélium ont des propriétés très particulières, du fait de l'interaction très faible qui existe entre les atomes. Ces agrégats très froids (environ 0,4 K) ont des propriétés de superfluidité, avec comme conséquence que des molécules présentes au sein de ces agrégats sont quasi libres et ont des spectres de rotation très proches de la phase gazeuse. Ces agrégats sont donc très utiles à des fins spectroscopiques ou comme moyen de rapprocher deux réactifs sans perturber notablement la réaction chimique ultérieure entre les réactifs. En ce qui nous concerne, l'intérêt de ces agrégats est ailleurs. Ils ont un potentiel d'ionisation inférieur de plus de 1 eV au potentiel d'ionisation de l'hélium, ce qui s'interprète par la formation de la molécule  $\text{He}_2^+$  au sein de l'agrégat. Un nouveau dispositif expérimental a été construit pour éclaircir ce point et proposer un mécanisme d'ionisation. L'utilisation de l'ALS est justifiée par la nécessité d'ioniser l'agrégat avec un seul photon.

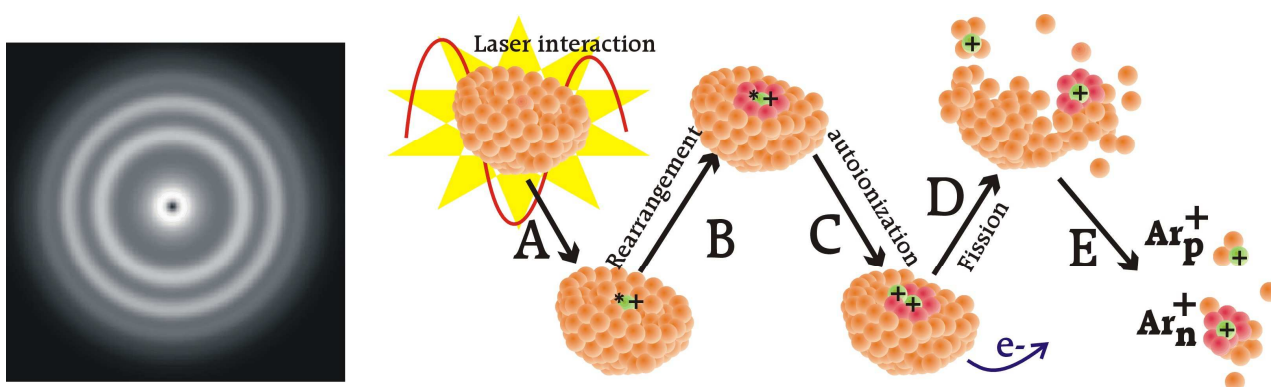


**Figure 9: Distribution de vitesse de photoélectron obtenue par excitation d'un agrégat d'hélium en dessous du seuil d'ionisation de l'hélium atomique. ( $22.8\text{eV} < E < 24.6\text{ eV}$ )**

L'étude est réalisée en associant imagerie de photoélectron, imagerie de photoion et spectrométrie de masse. Nous avons mis en évidence l'émission d'électrons possédant une distribution de vitesse extrêmement faible, de l'ordre de quelques Kélvins [9]. Nous avons donc proposé un mécanisme à plusieurs étapes, fondé sur une suite de processus tels que l'absorption d'une excitation, la formation d'un excimère vibrationnellement chaud, suivi d'une relaxation vibrationnelle et d'une autoionisation par interaction de l'électron émis avec les modes de vibration de l'agrégat. Nous nous sommes aussi intéressés au spectre de photoélectron obtenu au dessus du seuil d'ionisation de l'hélium atomique. Des calculs ont pu montrer que la distribution d'énergie obtenue correspondait à la projection de la fonction d'onde de l'état fondamental sur la surface de potentiel d'un dimère [19], indiquant ainsi le comportement essentiellement biatomique des premiers instants de la dynamique d'ionisation de l'agrégat.

#### **FISSION D'AGRÉGATS D'ARGON**

Dans le but de caractériser le faisceau d'agrégat d'argon en vue de déposer des molécules pour en étudier la dynamique, le laser femtoseconde d'énergie « intermédiaire » ( $3.8 \cdot 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ ) a été focalisé, et la distribution de masse et de vitesse des ions observés a été mesurée. Pour des distributions de taille moyenne du faisceau d'agrégats inférieures à 200 atomes, les fragments  $\text{Ar}_n^+$  issus de la fragmentation d'agrégats d'argon pur présentent une distribution de vitesse de type Maxwell - Boltzmann de température d'autant plus faible que leur taille est grande (110 K pour  $\text{Ar}_3^+$ , 50 K pour  $\text{Ar}_9^+$ ). La distribution apparaît indépendante de la distribution en taille initiale des agrégats neutres. Cette distribution de vitesse a été interprétée par le recul résultant de l'évaporation induite par l'ionisation. La distribution de vitesse obtenue est une sonde de la température interne de l'agrégat ionique détecté. Une collaboration est en cours avec plusieurs chercheurs du Laboratoire de Physique Quantique de Toulouse pour modéliser ce phénomène.



**Figure 10 : Image de la distribution de vitesse de  $\text{Ar}_{15}^+$ , pour une taille moyenne des agrégats de 800. Mécanisme de fission proposé.**

Lorsque la taille moyenne des agrégats d'argon dépasse 200, quelques anneaux régulièrement espacés en énergie apparaissent dans la distribution de vitesse des fragments  $\text{Ar}_{n>5}^+$ , laissant penser à une quantification des énergies de recul [20] (voir Figure 1). Une étude approfondie des résultats expérimentaux ainsi qu'une collaboration avec le groupe d'Alfred Maquet (LCPMR, Université Paris VI) a permis de dégager les étapes qui conduisent à un tel comportement. Le mécanisme de formation de ces anneaux de vitesse passe par la formation d'un ion excité  $\text{Ar}^{*+}$  dans l'agrégat, issu du processus de recollision de l'ion par l'électron éjecté dans un champ laser. Il s'en résulte une relaxation de la structure suivie d'une autoionisation à courte distance. Il y a alors explosion coulombienne qui conduit à la fission dissymétrique de l'agrégat, formant d'une part l'ion observé, et d'autre part un ion léger  $\text{Ar}_p^+$  avec  $p=1,2,3$  ou 4. La proportion de l'énergie de recul emportée par le fragment observé est alors « quantifiée » par la masse du petit contre-ion.

#### **A VENIR...**

Plusieurs voies sont envisagées pour l'étude intrinsèque des agrégats : le projet GOUTTELIUM va nous fournir une source mobile d'agrégats d'hélium qui pourra probablement être installée sur le dispositif expérimental dédié à la femtochimie en phase gazeuse. Effectuer une opération similaire à ce qui a été réalisé pour l'argon pourrait être très intéressant, sachant que l'hélium ne possède que 2 électrons... Par ailleurs l'utilisation d'agrégats de Néon est attendue car ces atomes sont connus pour procéder à un transfert d'énergie de type ICD (Interatomic Coulombic Decay). Notre méthode de détection est sensible au type de transfert d'énergie et la mise en évidence d'un tel mécanisme est donc possible.

#### **SOLVATATION DE SYSTÈMES EN PHASE GAZEUSE : EFFETS DE SOLVANT**

Solvants polaires, apolaires, protiques, aprotiques : nous avons abordé la problématique des effets de solvant sur les états électroniques et réciproquement, les effets des états électroniques moléculaires sur le solvant (transfert de charge...). Ces influences ont été observées d'un point de vue énergétique et dans la modification de la dynamique d'une réaction intramoléculaire solvatée.



## « IONS MÉTALLIQUES MONOCHARGÉS, SOLVATÉS PAR DES MOLÉCULES D'EAU : COLLISIONS ET PHOTOFRAGMENTATION »

Il s'agit de mon sujet de thèse (soutenu le 14 juin 2001, Université Paris XI, France) Disponible sur <http://tel.ccsd.cnrs.fr/>

Ce travail de thèse a porté sur la solvation des ions métalliques. Dans les atomes lourds, les électrons de cœurs subissent un champ électrique colossal qui leur donne un caractère relativiste. Beaucoup de propriétés physiques sont affectées par cette composante qui rend les atomes des lignes 6 et 7 de la classification périodique particuliers par rapport aux autres éléments de leur groupe (Point de fusion du Mercure...). Leurs propriétés chimiques sont aussi très particulières et de façon surprenante, très différentes entre eux. La modélisation, et donc la compréhension de cette composante relativiste, est donc fondamentale pour des domaines relevant de la toxicologie nucléaire ou du retraitement des déchets nucléaires. Dans cette thèse, nous avons comparé un ion lourd,  $\text{Au}^+$ , avec des éléments de transition plus classiques :  $\text{Co}^+$  et  $\text{Fe}^+$ . La comparaison a porté sur la solvation de ces ions par des molécules d'eau. En effet, la solvation affecte considérablement la réactivité des cations métalliques, écho d'une forte interaction entre ces ions et le solvant environnant. Cette thèse est une approche fondamentale de cette interaction. Elle porte sur l'étude expérimentale d'agrégats ioniques monochargés  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=1\dots 10$ ), les molécules d'eau liées à l'ion métallique jouant un rôle de solvant modèle. Ces agrégats sont synthétisés par une source associant irradiation laser d'un barreau métallique et détente supersonique.

Des expériences de dissociation induite par collisions ont été conduites afin de déterminer l'énergie de liaison des différentes molécules d'eau attachées à l'ion métallique. Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé un spectromètre de masse à temps de vol, adapté à notre dispositif expérimental par la mise au point d'un dispositif de Wiley-McLaren à double impulsion, ce qui permet d'effectuer des collisions avec une énergie variable de 10 à 250 eV dans le référentiel du laboratoire, en conservant une résolution raisonnable, tout en atténuant la dispersion énergétique des ions.

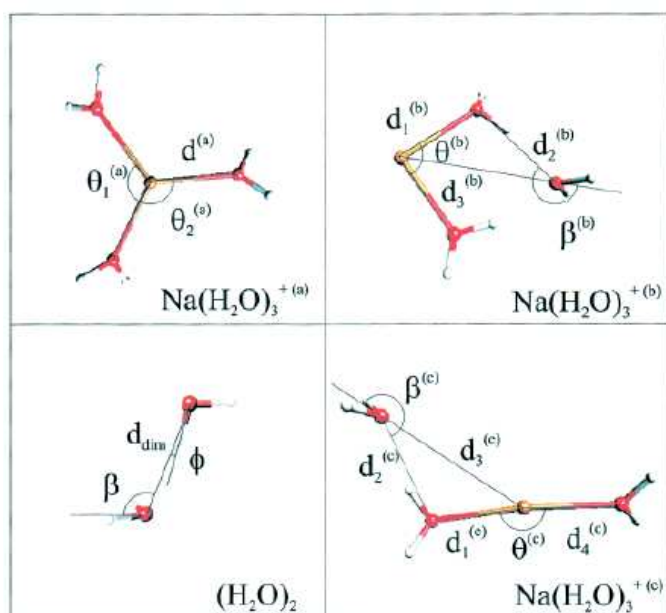
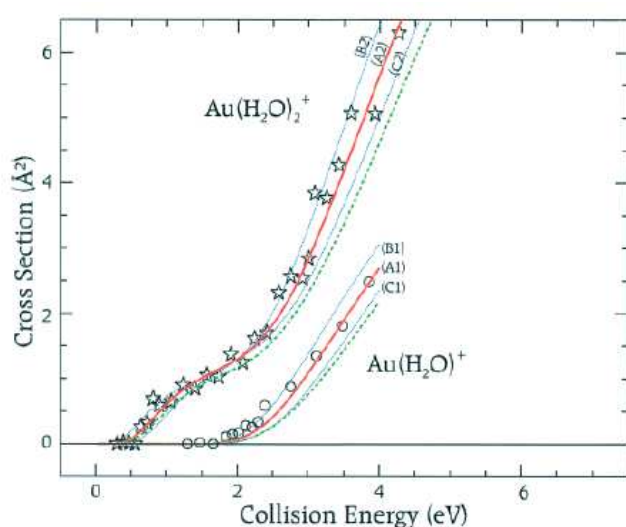


Figure 11: Différentes géométries attendues pour les agrégats étudiés (calculés sur  $\text{Na}^+$ ) Les collisions sur He permettent de lever l'ambiguïté.

Les résultats expérimentaux ne conduisent pas directement à l'information souhaitée. Nous devons passer par un modèle de transfert d'énergie entre le gaz cible (de l'hélium) et l'agrégat que nous avons développé sur la base de calculs de dynamique moléculaire [5]. Grâce à ce modèle, nous avons pu déterminer les énergies de liaison désirées, et proposer des mécanismes de fragmentation [4-6]. Des expériences de photofragmentation sur ces mêmes agrégats ont été interprétées, à la lumière des résultats de l'étude conduite en collisions [7]. Il apparaît que les ions  $\text{Co}^+$  et  $\text{Fe}^+$  s'entourent de molécules d'eau de façon relativement compacte avec une première couche de solvation comportant 4 molécules d'eau alors que l'ion  $\text{Au}^+$  conduit à des structures plus ramifiées avec seulement deux molécules d'eau en première couche.



**Figure 12: Ajustement des points expérimentaux au modèle établi, avec pour seuls paramètres l'énergie de liaison de chaque espèce, et le pourcentage d'isomères.**

À côté de ces structures stables, nous avons identifié des structures métastables, plus filamentaires pour les ions  $\text{Fe}^+$  et  $\text{Co}^+$ , et plus compactes pour l'ion  $\text{Au}^+$ . La proportion relative des différentes espèces a été déterminée en fonction du nombre de molécules d'eau directement liées au cœur métallique. Les expériences de photofragmentation ont permis de retrouver quelques propriétés de la phase liquide pour les agrégats possédant beaucoup de molécules d'eau. L'étude des espèces métastables permet une exploration complète, donc une bonne connaissance, de la surface de potentiel ion métallique - solvant. La raison essentielle de la différence de comportement entre les ions  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$  d'une part et l'ion  $\text{Au}^+$  d'autre part est le potentiel d'ionisation du métal correspondant. Faible pour Fe et Co, il est relativement fort avec Au et permet, de ce fait, un transfert de charge important entre l'ion  $\text{Au}^+$  et les molécules d'eau environnantes.

Depuis la fin de ma thèse, des expériences de spectroscopie infrarouge en phase gazeuse ont été largement développées, en particulier dans le groupe de Mike Duncan (Univ Georgia, Athens, Etats-Unis) qui a généralisé cette étude à de nombreux métaux et a confirmé la présence de ramifications. D'un point de vue théorique, des calculs ont été aussi conduits sur les systèmes étudiés pendant ma thèse par le groupe de Kwang S. Kim (Pohang University of Science and Technology, Pohang, Corée),

## DYNAMIQUE RÉACTIONNELLE DE RÉACTIONS ENVIRONNÉES

Ce projet porte sur le suivi temporel femtoseconde de réactions chimiques de complexes moléculaires, en phase gazeuse. La photochimie des molécules organiques est principalement monomoléculaire (photoisomérisation, réaction électrocycliques, sigmatropiques...) car la durée de vie d'une espèce électroniquement excitée et en général trop faible par rapport au temps moyen de diffusion des réactifs dans une solution. Il n'en reste pas moins, que la présence de molécules de solvant peut être cruciale dans la dynamique d'une réaction monomoléculaire, par une modification des niveaux électroniques impliquant, entre autres, des transferts de charge. La photochimie bimoléculaire intervient lorsque le système initial est un complexe préformé (cycloaddition, ADN...), mais surtout lorsque l'irradiation induit la formation de radicaux organiques (réactions de Norrish, photopolymérisation,...) suivie donc d'une chimie radicalaire dans l'état fondamental (ou dans l'état triplet). Dans ce dernier cas, seul l'étape de formation du radical relève vraiment de la dynamique non statistique d'un état excité. L'enjeu est donc ici de créer de façon prédominante un complexe constitué d'une molécule organique et de molécules de solvant, ou constitué de deux molécules organiques différentes.

La méthode que nous avons développée afin de conduire cette étude est dérivée d'une technique déjà utilisée dans le Laboratoire Francis Perrin. Elle consiste au dépôt des réactifs en surface de gros agrégats de gaz rare (>50 atomes), par une méthode de pick-up, afin de créer la paire réactionnelle de façon majoritaire dans le jet et détecter les produits de réaction relaxés vibrationnellement. L'évolution de la réaction doit être suivie par imagerie de vitesse des photoélectrons et des photoions.

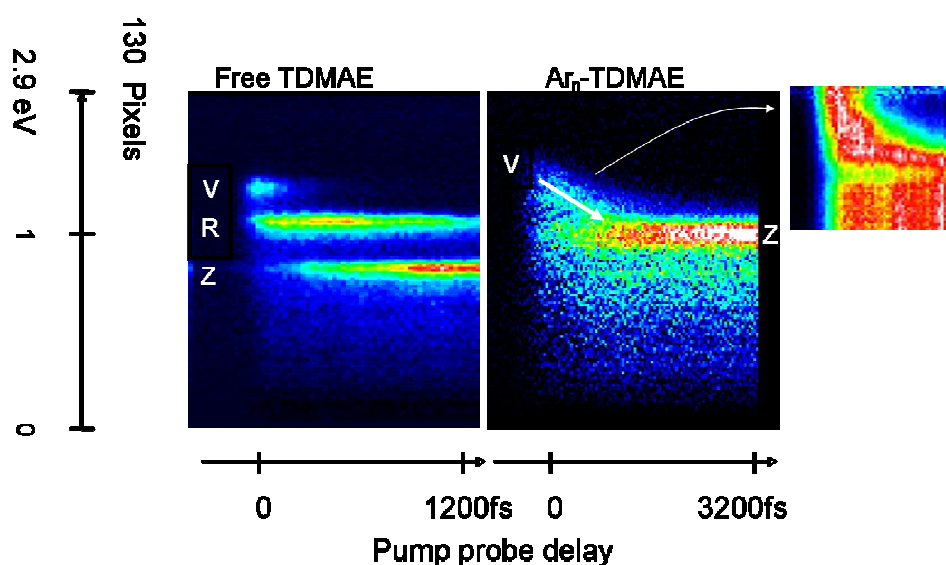


Figure 13: Comparaison de la cartographie de vitesse des électrons, obtenue dans l'étude de la dynamique de TDMAE (266 nm / 800 nm) libre et sur agrégat

Les premières expériences ont été réalisées dans le but de comparer la dynamique de réactions mono moléculaires sur agrégat avec la dynamique de la même réaction en phase gazeuse. Il s'agit là de comprendre l'effet intrinsèque de l'agrégat dans la réaction ainsi que d'observer l'influence de l'agrégat sur la dynamique d'ionisation qui fournit les photoélectrons détectés. Nous avons donc exploré la dynamique de TDMAE (Tetrakisdiméthylaminoéthylène), que nous connaissions bien pour l'avoir étudiée en phase gazeuse, déposée sur agrégat d'argon. L'ionisation des molécules a été suivie par imagerie de photoélectron après excitation à 266 nm. Les spectres obtenus montrent un élargissement

énergétique des niveaux électroniques, montrant ainsi la diversité de l'environnement direct de la molécule lorsqu'elle est déposée sur l'agrégat. Par ailleurs, la dynamique semble ralentie, confirmant l'influence des atomes d'argon de l'agrégat lors des mouvements du squelette moléculaire, suite à la relaxation des niveaux électroniques. Il est à noter ici que le modèle séquentiel dans lequel les états électroniques sont détectés les uns après les autres n'est plus valable. Nous observons en effet un mouvement en énergie des bandes électroniques.

Nous avons réalisé récemment des mesures sur la molécule DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) qui est une molécule en forme de cage, géométriquement très contrainte et dont l'état excité S1 est un état de Rydberg 3s. C'est donc une molécule idéale pour suivre la dynamique de solvation de l'état excité, car ici : *(i)* l'état excité formé n'est pas supposé donner de dynamique dans l'état excité dans la gamme de temps qui nous intéresse (décrit comme fluorescent), *(ii)* l'état excité peut s'ioniser directement dans autoionisation, donc le spectre de photoélectron porte des informations sur l'évolution de l'environnement de la molécule. Nous avons pu observer la solvation de l'état excité en un temps d'environ 1 ps.

Les premières expériences biomoléculaires ont été testées en conduisant l'étude de la dynamique de solvation de DABCO lié au diméthyl éther. Les résultats sont toujours en phase d'analyse et sont encourageants.

## **A VENIR...**

Le principal problème actuel repose sur le solvatochromisme des molécules étudiées. En particulier, l'établissement d'une liaison hydrogène entre une molécule de solvant et le DABCO semble inhiber son absorption à 266 nm. L'utilisation d'un laser accordable permettra d'y remédier. Par ailleurs, le dépôt d'acétylacétone ou de différentes hydroxyquinoléines, molécules possédant potentiellement une liaison hydrogène intramoléculaire sera étudiée avec un solvant protique afin d'explorer les modifications de dynamique et éventuellement les inhibitions ou catalyses. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà vu, le dépôt de carbènes dans le cadre de la thèse de Bastian NOLLER est en cours d'étude, et devrait montrer une grande influence du solvant. Les perspectives de ce type d'expérience sont donc multiples et très prometteuses.

## **DYNAMIQUE DE SYSTÈMES MODÈLES**

Dans les paragraphes suivants, sont évoqués les systèmes étudiés dans le cadre de collaborations. Il s'agit essentiellement de molécules représentantes d'une catégorie de molécules, ou de molécules di- ou triatomiques dont la relativement bonne connaissance des états électroniques excités permet une bonne compréhension de leurs dynamiques.

## **COLLABORATION : ÉTUDES DE PHOTODISSOCIATION (ALS)**

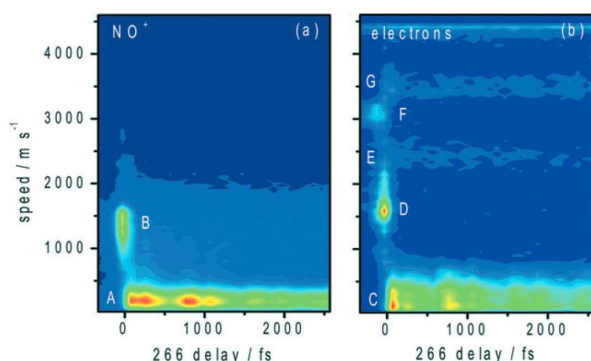
Le mécanisme de photodissociation d'une molécule dépend de la localisation de l'excitation sur cette structure. Si l'excitation est localisée sur le maillon faible de la molécule, la dissociation peut, soit

consister en un processus direct où l'énergie de dissociation est proche de l'excès d'énergie fournie, soit faire intervenir une redistribution vibrationnelle suivie d'une fragmentation thermique. L'imagerie de photoion permet de résoudre rapidement ces deux mécanismes, et donne différents types d'informations supplémentaires comme, par exemple la direction du moment de transition pour un mécanisme direct, ou l'énergie de la barrière d'activation pour un processus thermique. Des molécules telles que l'éthane [8], en collaboration avec le Pr. Arthur SUITS (Stony Brook University, actuellement Wayne State University, Detroit) ou le protoxyde d'azote, ont été étudiées. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un détecteur d'imagerie à fil, résolu en position et en temps (RoentDek) permet d'obtenir simultanément les images de photo-ion pour chaque fragment ionique formé.

#### **COLLABORATION : DYNAMIQUE D'UN ÉTHYLÉNIQUE MODÈLE**

Dans le cadre d'une collaboration avec David PARKER (Université de Nijmegen, Pays-Bas), nous avons étudié la dynamique résolue en temps du Tétrakisdiméthyleamnioéthylène (TDMAE) par spectroscopie de photoélectron et photoion. Cette molécule éthylénique est « lourdement » substituée, et sa dynamique de relaxation est beaucoup plus lente que l'éthylène. Dans cette dynamique de relaxation vers l'état fondamental, nous avons mis en évidence la présence d'un état de Rydberg, intermédiaire entre l'état initialement excité et l'état Zwitterionique qui établit le couplage avec l'état fondamental [12].

#### **COLLABORATION : DYNAMIQUE DE RELAXATION DE NO<sub>2</sub>**



**Figure 14: Cartographie de vitesse des ions NO<sup>+</sup> et électrons lors de l'étude de la fragmentation de NO<sub>2</sub> par pompe/sonde 400nm/266nm**

Dans le cadre d'une collaboration avec Benjamin WHITAKER (Université de Leeds, Grande-Bretagne) [16], nous avons étudié la dynamique du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, excité vers 400.4 nm, légèrement en dessous de sa limite de dissociation (397.8 nm). Le 266 nm a été utilisé comme sonde. L'établissement d'une cartographie de vitesse sur les électrons et les ions a permis d'identifier les différents niveaux énergétiques mis en jeux lors de processus pompés par le 400 nm ou le 266 nm et sondés par l'autre longueur d'onde. En particulier des oscillations de 840 fs ont été observées, et attribuées au couplage très rapide de l'état initialement excité vers l'état fondamental, via une coordonnée de rotation interne,

impliquant ainsi l'excitation d'un mode induisant la mise en orbite d'un oxygène autour d'un squelette de NO.

#### COLLABORATION : DYNAMIQUE DE DISSOCIATION DE $O_2$

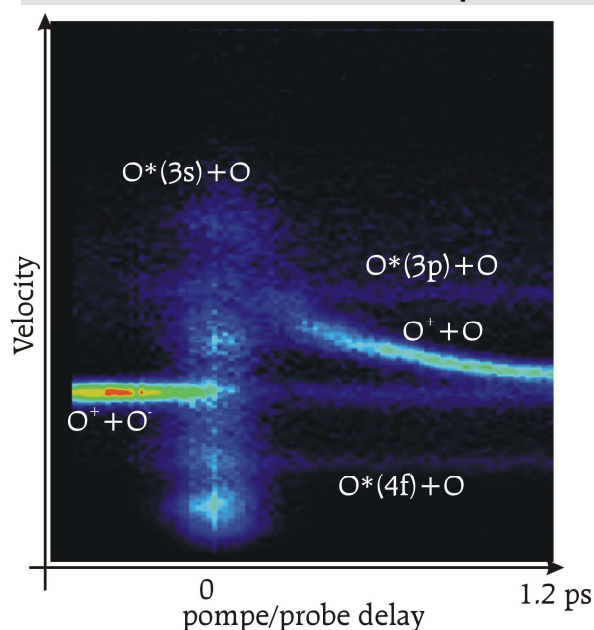


Figure 15: Cartographie de la vitesse de  $O^+$  en fonction du délai pompe/sonde

Dans le cadre d'une collaboration avec David PARKER (Université de Nijmegen, Pays-Bas) et Alexei BAKLANOV (Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russie), nous avons travaillé sur la dynamique de fragmentation de l'oxygène dans son état de dissociation de paire ionique. Cette molécule étant biatomique, connaissant l'énergie introduite, la caractérisation complète des canaux réactionnels est possible, par cartographie de la vitesse des ions. Cette étude a été réalisée sur le laser PLFA dont la pleine puissance a été utilisée puisque la pompe était réalisée par 3 photons de 200 nm et la sonde à 2 photons de 800 nm. Nous avons alors suivi l'évolution des vitesses de  $O^+$  et de  $O'$ , la sonde à 800 nm agissait comme sonde par déplétion en photodétachement de  $O'$ . Ainsi, une fois privé de son partenaire qui le ralentit dans son mouvement d'éloignement,  $O^+$  continue à la vitesse qu'il avait au moment de l'application de la sonde. Outre l'évolution du système dans le potentiel coulombien, il semble que le couplage entre l'état de Rydberg initialement excité et l'état de dissociation de paire passe par un état de Rydberg 3s. Nous avons aussi trouvé des canaux de dissociations neutres, corrélant vers des états de Rydberg de hauts moments angulaires, accessibles par absorption multiphotonique. L'interprétation de ces résultats est en voie d'achèvement.

## CONCLUSION

L'activité scientifique à laquelle j'ai participé devrait avoir contribué à éclaircir certains aspects conceptuels de la dynamique réactionnelle des systèmes complexes. En considérant les résultats obtenus pendant la première partie de ma carrière, je propose de retenir les points suivants :

- Les états Zwitterioniques, ou à transfert de charge, sont probablement fondamentaux dans les processus de relaxation des molécules quelle que soit leur taille. En effet le potentiel coulombien est dominant, à longue portée, et de très forte énergie, à courte portée (5 eV à 3 Å, 3 eV à 5 Å, etc...). Une modification de la géométrie (vibration, isomérisation...) dans une molécule portée dans un tel état induit donc de très fortes modifications de potentiel, selon des coordonnées où les autres états excités (valence ou Rydberg) n'ont aucune évolution. Ces états Zwitterioniques sont donc de formidables candidats pour coupler les états de valence ou Rydberg, entre eux, à longue portée. Réciproquement : une molécule effectuant des mouvements amples dans un état électronique excité, peut être amenée à basculer vers un état à transfert de charge. Nous avons mis en évidence de tels états et couplages aussi bien dans les molécules éthyléniques que photochromes. Le mécanisme de photodissociation de paire de l'oxygène est aussi un bon exemple de couplages entre états, de même que le mécanisme trouvé pour la fragmentation des agrégats d'argon soumis à un champ laser d'intensité modérée.
- Les états de Rydberg sont de bons médiateurs d'une excitation. En effet, ces états sont diffus et délocalisés autour de la molécule. Ils sont donc capables de coupler entre elles différentes orbitales moléculaires, majoritairement localisées dans des parties éloignées de la molécule, expliquant ainsi de rapides transferts d'excitation. Un tel transfert a été observé dans l'étude des molécules éthyléniques et photochromes. Par ailleurs, soumis à une contrainte d'environnement (agrégats, solvants...), ces états extérieurs à la molécule sont grandement déstabilisés. Certains se trouvent même énergétiquement au-dessus de la molécule ionique grandement stabilisée par le solvant. Leur implication dans les transferts de charges semble alors évidente. De plus, très sensibles à l'environnement de la molécule, ils évoluent énormément avec de petites fluctuations thermiques dans la géométrie du solvant, favorisant ainsi les transferts d'excitation et les couplages entre état. Nous pouvons dire que les états de Rydberg sont déstabilisés par le solvant et « thermiquement élargis » par les fluctuations de ce dernier.
- Les agrégats sont un support commode pour les études expérimentales. Ils présentent leur propre physique qui a été largement étudiée. Il est apparu, dans mes études, qu'une chimie importante peut intervenir, dès lors qu'ils interagissent avec une charge. Cela a pu être observé aussi bien dans les études de l'ionisation des agrégats d'argon que dans celles des agrégats d'hélium, où interviennent des eximères.

### **Dynamique réactionnelle de systèmes complexes**

Mon activité de recherche est donc centrée sur la dynamique réactionnelle de systèmes complexes. Différentes approches ont été utilisées dans ces études, en particulier, l'approche collisionnelle, l'approche spectroscopique (synchrotron), et enfin l'approche temporelle (laser femtoseconde). Certains aspects étudiés ont montré un comportement clairement impulsif (fission des agrégats d'argon, dynamique photochimique des photochromes...), d'autres, des comportements potentiellement statistiques (ionisation des agrégats d'hélium...). Si l'approche temporelle semble conceptuellement plus intéressante du point de vue des résultats obtenus, la contre partie en est la difficulté de la mise en œuvre. Techniquement, le manque de flexibilité des longueurs d'onde d'excitation et parfois les interférences entre le phénomène d'intérêt et des phénomènes annexes (dynamique d'ionisation des molécules sondées) posent des problèmes.

Voici donc quelques évolutions et expériences envisagées, conceptuellement intéressantes, qui pourront permettre de lever les précédentes ambiguïtés. Nous allons détailler, tout d'abord, des études possibles sur la dynamique d'ionisation qui induit une ambiguïté sur l'information contenue dans le spectre de photoélectron (est-elle caractéristique de l'état excité ou de la dynamique d'ionisation ?). Le but sera de comprendre cette dynamique d'ionisation et éventuellement d'en tirer parti. Nous proposerons ensuite des expériences utilisant la génération d'harmonique d'ordre élevée comme sonde du système excité afin de procéder à une ionisation directe de la structure, ou comme méthode de caractérisation de la densité électronique. Puis seront évoqués l'accordabilité de la pompe, la réduction de la durée d'impulsion et les avantages que cela apporte. Nous discuterons l'importance d'un lien étroit entre les expériences réalisées en phase condensée et en phase gazeuse en particulier pour les molécules organiques. Nous terminerons en évoquant l'importance des réactions bimoléculaires ayant lieu dans l'état excité. Ces réactions interviennent rarement dans la chimie conventionnelle, mais peuvent prendre une place importante, en particulier, sur des nanoparticules.

Ces remarques structureront les recherches que je vais conduire dans les années à venir.

### **DYNAMIQUE D'IONISATION**

Un des avantages principaux de l'imagerie de vitesse est sa grande résolution pour les faibles énergies de particules. Il est par exemple possible d'observer des distributions de vitesse d'électron de quelques Kelvins. L'utilisation de cette technique pour des expériences de dynamique résolue en temps, à la place du temps de vol d'électrons ou de la bouteille magnétique, a permis de mettre en évidence, sur les grosses molécules, que la distribution d'énergie des électrons produits lors de l'ionisation, n'est, en général, pas structurée. Cela met en évidence le passage par plusieurs états dans la dynamique d'ionisation, soit un processus d'autoionisation. Afin de mieux connaître les processus d'autoionisation observés dans certaines des molécules que j'ai étudiées, et éventuellement de tirer des informations du signal non



structuré observé, j'envisage de mener une étude plus fondamentale des mécanismes d'ionisation sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL. Nous suivrons alors l'évolution des spectres de photoélectrons en fonction de l'énergie d'ionisation VUV. Il s'agit ici de faire la différence entre l'ionisation directe et les résonances d'autoionisation, ainsi que d'observer l'évolution des spectres obtenus par le processus d'autoionisation, en fonction de l'énergie du photon.

### **GÉNÉRATION D'HARMONIQUES**

Le laser femtoseconde possédant une large bande spectrale, l'ionisation des molécules se fait donc préférentiellement, via les états résonnants autoionisants. Or le suivi de la dynamique d'un système déposé sur agrégats ne peut se faire, dans le cas général, que par spectroscopie de photoélectrons. L'intensité globale des ces bandes d'autoionisation est certes liée au processus prenant place dans l'état excité, mais la structure en est donc a priori indépendante. Pour pallier cette difficulté, je compte adapter mon dispositif expérimental à l'utilisation d'harmoniques d'ordres élevés (HHG) afin de sonder le système avec des photons de plus haute énergie et accéder à une zone où le spectre de photoélectron sera dominé par de l'ionisation directe et, ainsi, obtenir une information directe sur la position de l'état électronique sondé.

D'autre part, sur des réactions monomoléculaires, la génération d'harmoniques d'ordre élevé comme technique de sonde, directement sur le système excité, peut permettre d'obtenir des informations sur la densité électronique du système. En effet le mécanisme de génération fait intervenir la polarisabilité de la molécule qui doit grandement changer, selon l'état électronique peuplé. En faisant varier l'angle de la polarisation du laser de génération d'harmoniques par rapport au laser de pompe, il est donc possible de suivre la répartition de la densité électronique par rapport à la direction du moment de transition utilisé par la pompe. Le projet ATTO-SCIENCE est basé sur ce dernier concept.

### **DYNAMIQUE AUX TEMPS COURTS**

L'étude des molécules présentant une relaxation  $S_2$ - $S_1$  en première étape (Acétylacétone, par exemple) ou réagissant directement depuis leur état  $S_{n>1}$  (Photochromes...) se heurte particulièrement à deux problèmes techniques : la durée de l'impulsion laser et l'accordabilité de la pompe. Les évolutions en cours nous permettront de travailler avec un laser d'une longueur temporelle plus courte sur les harmoniques du Ti:saphir (30 fs). Un NOPA sera aussi installé en 2008, permettant d'accéder à des gammes de longueur d'onde visible-UV. Il sera donc possible, à court terme, de conduire une étude plus approfondie sur les états électroniques impliqués dans la dynamique des molécules photochromes, en comparant l'évolution des temps de réactions pour chaque étape en fonction de l'énergie initialement introduite. Le panel des molécules étudiées sera aussi élargi, et différents états électroniques d'un même système pourront être suivis.

## **DYNAMIQUE ET PHASE CONDENSÉE**

Les molécules photochromes sont synthétisées de nos jours comme mémoires ou interrupteurs potentiels en nanophotonique. Ainsi, les propriétés photochromes de la multitude de molécules synthétisées sont testées uniquement au maximum de leurs bandes d'absorption, et l'efficacité de la molécule est mesurée par le rendement quantique de conversion à cette longueur d'onde. Dans notre cas, la dynamique est observée au temps court, par excitation à 266 nm. Se pose alors le problème du processus observé... La molécule est-elle photochrome à cette longueur d'onde ? Afin de répondre à cette question, nous comptons mesurer le rendement quantique de conversion de ces molécules en phase condensée, dans un solvant apolaire, pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Ces expériences devraient être conduites en collaboration avec le groupe de Dimitra MARKOVITSI du laboratoire Francis Perrin.

D'autre part, les bandes d'absorptions des molécules bougeant avec la présence de substituant, la dynamique des molécules sera testée à différentes longueurs d'onde une fois le NOPA rendu opérationnel. Nous pourrions alors comparer les molécules sur la base des mêmes bandes d'absorption et chercher des corrélations entre le comportement au temps court et l'efficacité de conversion.

Par ailleurs, des expériences résolues en temps sur les molécules photochromes et les hydroxyquinoléines ont été réalisées en phase condensée au LASIR (Lille) dans le groupe de Guy BUNTINX et d'Olivier POIZAT. De premières comparaisons étroites sont en cours avec les résultats obtenus en phase gazeuse afin de tirer partie de l'avantage des deux méthodes : informations sur le spectre de l'absorption résolu en temps d'une part, et information sur la structure électronique de l'autre.

## **DES SYSTÈMES DE PLUS EN PLUS COMPLEXES...**

Enfin, nous projetons d'étudier des réactions bimoléculaires déposées sur gros agrégat de gaz rare. Nous pourrions diversifier le support des réactions déposées en utilisant des nano particules. En effet nous intervenons dans l'ANR PNANO nano-PLEIADES qui vient d'être acceptée, et qui a pour but de construire une source flexible de nano particules. Nous pourrions déposer alors des molécules sur ces particules. Nous sonderons, entre autre, la dynamique chimique des molécules organiques volatiles déposés sur des aérosols. Ces derniers peuvent en effet jouer le rôle de chromophore géant (antenne), absorber l'énergie lumineuse et induire la réaction de la molécule déposée. Il pourra s'agir de réactions catalysées par le support ou effectuées avec celui-ci.

Par ailleurs, cette source pourra aussi servir à mettre en phase gazeuse des molécules fragiles qui ne supportent pas le chauffage, comme certaines molécules d'intérêt biologique ou certains photochromes.

## CONTRATS / COLLABORATIONS

### CONTRATS

1. **5th Framework Program** **2003-2005**  
**PICNIC** HPRN-CT-2002-00183 « Product Imaging and Correlation: Non-adiabatic Interactions in Chemistry » - Prof. J. Benjamin Whitaker (FMPS/SC/CDG University of Leeds, Grande-Bretagne)  
Développement expérimental de l'imagerie de vitesse à l'échelle européenne. Collaborations et formation de jeunes scientifiques.
2. **ANR Blanche** **2005-2008**  
**ATTO-SCIENCE** ANR-05-BLAN-0295-01 « Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes pour l'étude de dynamiques atomiques et moléculaires ultrarapides » – Dr. Pascal SALIERES (DRECAM/SPAM CE Saclay) – Implication 10%  
Tomographe d'orbitales molécules dans le but de suivre les mouvements électroniques d'un processus chimique en temps réel.
3. **ANR Blanche** **2006-2009**  
**GOUTTELIUM** ANR-06-BLAN-0314 « Dynamique réactionnelle dans des gouttelettes d'hélium » – Dr. Jean-Michel MESTDAGH (LFP CE Saclay) – Implication 15 %  
Développement d'une source d'agrégats d'hélium pour faire de la spectroscopie d'action IR : chercher les coordonnées moléculaires fondamentales au déroulement d'une réaction en n'y excitant sa vibration de façon spécifique.
4. **ANR PNANO** **2007-2010**  
**Nano-PLEIADES** « Caractérisation de nano-objets isolés à l'aide de techniques spectroscopiques dans le domaine des rayons X-mous » - Dr. Catalin MIRON (SOLEIL, Saint-Aubin) – Implication 15 %  
Construction d'une source flexible de nanoparticules caractérisées afin d'en étudier la structure propre et leur interactions avec des molécules déposées. La source pourra être aussi utilisée pour l'introduction en phase gazeuse de molécules fragiles.
5. **7<sup>th</sup> Framework program: Lifelong Learning Programme** **2008-2011**  
**e-KNOWNET** 135515-LLP-1-2007-1-GR-KA3-KA3NW « NETWORK FOR ICT-ENABLED NON-FORMAL SCIENCE LEARNING » Idryma EVGENIDOU – Implication 3 %

## COLLABORATIONS EN COURS (2007)

Partenaire	Thématique	Cadre
Olivier POIZAT (LASIR, Lille)	Hydroxyquinoléines	GDRI PHENICS
Guy BUNTINX (LASIR, Lille)	Photochromes	GDRI PHENICS
Françisco RAYMO (Université de Floride)	Photochromes	GDRI PHENICS
Jean-Luc POZZO (Université de Bordeaux)	Photochromes	GDRI PHENICS
Florent CALVO (LPQ, Toulouse)	Agrégat d'argon	GDR Agrégats
Christian BORDAS (LASIM, Lyon)	Agrégat d'argon	GDR Agrégats
Alfred MAQUET (LPCMR, Paris VI)	Agrégat d'argon	ANR ATTO-SCIENCE
David PARKER (Université de Nijmegen)	Dynamique de O <sub>2</sub>	LASERLAB
Alexei BAKLANOV (Université de Novosibirsk)	Dynamique de O <sub>2</sub>	LASERLAB
Ingo FISCHER (Université de Würzburg)	Radicaux	LASERLAB
Niloufar SHAFIZADEH (LPPM, Orsay)	Porphyrines	
Pascale ROUBIN (PIIM, Marseille)	Acétylacétone & Co	
Christophe NICOLAS (Soleil, Saint-Aubin)	Nanoparticules	ANR NANOPLEIADES

GDR Agrégats = GDR « Agrégation, Fragmentation, Thermodynamique de Systèmes Complexes Isolés »

GDRI PHENICS = GDRI 93- PHENICS – « Photoswitchable Organic. Molecular Systems & Devices »

ANR ATTO-SCIENCE = ANR-05-BLAN-0295-01 « Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes pour l'étude de dynamiques atomiques et moléculaires ultrarapides »

ANR NANOPLEIADES = ANR pNANO « Caractérisation de nano-objets isolés à l'aide de techniques spectroscopiques dans le domaine des rayons X-mous »

LASERLAB= 6<sup>ième</sup> Programme Cadre, Contrat RII3-CT-2003-506350, Laserlab Europe

## PUBLICATIONS

### ARTICLES PUBLIÉS DANS DES REVUES À COMITÉ DE LECTURE

- Article 1. P. Pradel, L. Poisson, J.-P. Visticot, J.-M. Mestdagh and C. Rolando, « **Collisions of  $\text{Fe}^+$  ions, clusters and hydroxides ligated by water molecules** », J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 1679-1703 (5 pages) (1997)
- Article 2. M. Sablier, H. Mestdagh, L. Poisson, N. Leymarie and C. Rolando, « **Fragmentations Induced by Ion-Atom Reactions** », J. Am. Soc. Mass Spectrom. **8**, 587-593 (7 pages) (1997)
- Article 3. O. Sublemontier, L. Poisson, P. Pradel, J.-M. Mestdagh and J.-P. Visticot, « **Tandem time-of-flight experiment for low energy collision studies** », J. Am. Soc. Mass Spectrom. **11**, 160-166 (7 pages) (2000)
- Article 4. L. Poisson, P. Pradel, F. Lepetit, F. Réau, J.-M. Mestdagh and J.-P. Visticot, « **Binding energies of first and second shell water molecules in the  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  and  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  cluster ions** », Eur. Phys. Jour. D. **14**, 89-95 (7 pages) (2001)
- Article 5. L. Poisson, P. de Pujo, V. Brenner, A.-L. Derepas, J.-P. Dognon and J.-M. Mestdagh, « **Collision-Induced-Dissociation by Helium: A Piecewise Construction of Cross Section** », J. Phys. Chem. A., **106**, 1714-1726 (13 pages) (2002)
- Article 6. L. Poisson, F. Lepetit, J.-M. Mestdagh, J.-P. Visticot, « **Multifragmentation of the  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{n \leq 10}^+$  Cluster Ions by Collision with Helium** », J. Phys. Chem. A., **106**, 5455-5462 (8 pages), (2002)
- Article 7. L. Poisson, L. Dukan, O. Sublemontier, F. Lepetit, F. Réau, P. Pradel, J.-M. Mestdagh and J.-P. Visticot, « **Probing several structures of  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  and  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=1...10$ ) cluster ions** », Int. J. Mass Spectrom., **220**, 111-126 (16 pages), (2002)
- Article 8. Wen Li, Lionel Poisson, Darcy S. Peterka, Musahid Ahmed, Robert Lucchese and Arthur G. Suits, « **Dissociative Photoionization Dynamics in Ethane Studied by Velocity Map Imaging** », Chem. Phys. Lett., **374**, 334-340 (7 pages), (2003)

- Article 9. D. Peterka, A. Lindinger, L. Poisson, M. Ahmed, D. Neumark, « **Photoelectron imaging of He-droplets** », Phys. Rev. Lett., **91**, 043401 (4 pages), (2003) – Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology **8** (5), (2003)
- Article 10. T. Cool, K. Nakajima, T. Mostefaoui, F. Qi, A. McIlroy, P. Westmoreland, M. Law, L. Poisson, D. Peterka, M. Ahmed, « **Selective detection of Isomers with Photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry** », J. Chem. Phys., **119**, 8356-8365 (10 pages), (2003)
- Article 11. T. A. Cool, A. McIlroy, F. Qi, P. R. Westmoreland, L. Poisson, D. S. Peterka, and M. Ahmed. « **A Photoionization Mass Spectrometer for Studies of Flame Chemistry with a Synchrotron Light Source** », Rev. Sci. Instrum. **76** (9) 094102 (7 pages) (2005)
- Article 12. E. Gloaguen, J.-M. Mestdagh, L. Poisson, F. Lepetit, J.-P. Visticot, B. Soep, M. Coroiu, A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, « **Experimental Evidence for Ultrafast Electronic Relaxation in Molecules, Mediated by Diffuse States** », J. Am. Chem. Soc, **127** (47), 16529-16534 (6 pages) (2005)
- Article 13. Ch. Nicolas, J. Shu, D. S. Peterka, M. Hochlaf, L. Poisson, S. R. Leone, M. Ahmed, « **Vacuum Ultraviolet Photoionization of C<sub>3</sub>** », J. Am. Chem. Soc, **128** (1), 220-226 (7 pages) (2006)
- Article 14. L. Poisson, K. Raffael, J.-M. Mestdagh, B. Soep, G. Buntinx, « **Gas-Phase Dynamics of Spiropyran and Spirooxazine Molecules** », J. Am. Chem. Soc, **128** (10), 3169-3178 (10 pages) (2006)
- Article 15. S. Sorgues, L. Poisson, K. Raffael, L. Krim, B. Soep, N. Shafizadeh, « **Femtosecond electronic relaxation of excited metalloporphyrins in the gas phase** », J. Chem. Phys, **124**, 114302 (10 pages) (2006)
- Article 16. N. T. Form, B. J. Whitaker, L. Poisson and B. Soep, « **Time-resolved photoion and photoelectron imaging of NO<sub>2</sub>** », Phys. Chem. Chem. Phys, **8**, 2925-2932 (8 pages) (2006)
- Article 17. B. Noller, R. Maksimenka, I. Fischer, M. Armone, B. Engels, C. Alcaraz, L. Poisson, J.-M. Mestdagh, « **Femtosecond Dynamics of the tert-Butyl Radical t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>** », J. Phys. Chem. A, **111** (10), 1771-1779 (9 pages), (2007)
- Article 18. M. Hochlaf, Ch. Nicolas, L. Poisson, « **Photoionization of C<sub>4</sub> molecular beam: Ab initio calculations** », J. Chem. Phys, **127**, 014310 (6 pages) (2007)

Article 19. D. S. Peterka, J. Hyun Kim, Chia C. Wang, L. Poisson, and D. M. Neumark, « **Photoionization Dynamics in Pure Helium Droplets** », J. Phys. Chem. A, **111**, 7449-7459 (11 pages), (2007)

Article 20. L. Poisson, K.D. Raffael, M.-A. Gaveau, B. Soep, J.-M. Mestdagh, J. Caillat, R. Taïeb, A. Maquet, « **Low Field Laser Ionization of Argon Clusters : The Remarkable Fragmentation Dynamics of Doubly Ionized Clusters** », Phys. Rev. Lett. **99**, 103401 (2007) – Virtual Journal of Ultrafast Science **10** (6) 2007

#### ARTICLES ACCEPTÉS DANS DES REVUES À COMITÉ DE LECTURE

Article 21. N. Shafizadeh, L. Poisson, B. Soep, « **Ultrafast electronic relaxation of excited state vitamin B12 in the gas phase** », Chem. Phys. (2007)

#### ARTICLES PUBLIÉS DANS DES REVUES/PROCEEDINGS SANS COMITÉ DE LECTURE

Article 22. E. Gloaguen, J.-M. Mestdagh, L. Poisson, J.-P. Visticot, B. Soep, M. Coroiu, A. Eppink, D. H. Parker, « **Time Resolved Observation of Multiple Electronic Configurations in the Electronic Relaxation of Isolated Molecules by Photoelectron Imaging** », AIP conference proceedings, **762**, 869 (2005)

Article 23. L. Poisson, M.-A. Gaveau, E. Gloaguen, J.-M. Mestdagh, B. Soep and D. H. Parker, « **Ultrafast Photoelectron imaging of the electronic relaxation of a molecule deposited at the surface of an argon cluster** », Conference Proceedings FEMTOCHEMISTRY VII, 174 (2006)

#### COMMENTAIRES

1. J.-M. Mestdagh, L. Poisson, Comments to : Murdachaew, G. and Szalewicz, K. Faraday Discuss. **118**, 171-189 (2001)

#### HIGHLIGHTS

1. D.S. Peterka, L. Poisson, A. Lindinger, D.M. Neumark and M. Ahmed, « **First Photoelectron Imaging Studies of Pure Helium Nanodroplets** », ALS Activity Report, Science Highlight (2003) <http://www-als.lbl.gov/als/actrep/>
2. J.M. Mestdagh, L. Poisson, I. Fischer, P. D'Oliveira, « **Le tout nouveau laser PLFA crée déjà la surprise en physico-chimie !** », Fait Marquant Drecam N°846 du 16 Mars 2007
3. L. Poisson, R. Taïeb « **Une surprenante dynamique de fragmentation** », Brèves du DRECAM N° 160 Octobre 2007
4. L. Poisson, R. Taïeb « **Une surprenante dynamique de fragmentation** », Fait marquant Drecam N° 947 du 13 Novembre 2007

## ARTICLES DE VULGARISATION

1. A. Boudaoud, L. Heinrich, L. Poisson, « **Chimie amusante : le défi Expérimental** » Act. Chem. 33-35 (3 pages), Août-sept. 1999

## COMMUNICATIONS ORALES

### CONFÉRENCES INVITÉES DANS DES CONGRÈS

1. 23-27 Mars 2003 -- **225<sup>th</sup> ACS Meeting – Nouvelle Orléans, Louisiane, Etats-Unis** -- « Photoionization and photoelectron spectroscopy of He nanodroplets » Daniel Neumark, Darcy Peterka, Lionel Poisson, Musaid Ahmed
2. 10-16 Juillet 2004 – **GRD – Porto Giardino, Italie** – « Time resolved photoelectron imaging of Tetrakisdimethylaminoethylene (TDMAE) » Eric Gloaguen, Jean-Michel Mestdagh, Lionel Poisson, Sébastien Sorges, Jean-Paul Visticot, Benoit Soep, Antré Eppink, Marcela Coriou, David Parker
3. 17-22 juillet 2005 – **FEMTOCHEMISTRY VII – Washington, USA** – « Time-resolved photoelectron imaging of a free and solvated TDMAE molecule », E. Gloaguen, J.-M. Mestdagh, L. Poisson, B. Soep, A.T.J.B. Eppink, A.M. Coroiu and D.H. Parker
4. 18-19 Octobre 2005 – **Frontiers in Optics 2005 and Laser Science XXI, The 89th OSA Annual Meeting – Tucson, Arizona, USA** – « Femtosecond Photoelectron Spectroscopy as a Probe for Non-Adiabatic Evolution », Benoît Soep, Lionel Poisson, Jean-Michel Mestdagh, Eric Gloaguen, David Parker
5. 15-18 octobre 2006 - **Japan-France Joint Seminar on Photochromism: Switches and Memories – Shonan village, Japon** – « Gas-Phase Dynamics of Photochromic Molecules », L. Poisson, K.D. Raffael, B. Soep, J.-M. Mestdagh, G. Buntinx, M. Tomasulo and F. Raymo
6. 5-9 Mars 2007 - **APS meeting – Denver, Colorado, Etats-Unis** – « Probing solvation effects at conical intersections by ultrafast photoelectron imaging », Benoît Soep, Lionel Poisson, Kevin Raffael, Jean-Michel Mestdagh.
7. 27-mai 1<sup>ier</sup> juin 2007 – **XXII International Symposium of Molecular Beams – Freiburg, Allemagne – HOT TOPIC** « Double Ionization Dynamics of Argon Cluster by LowField Femtosecond Laser », L. Poisson, K.D. Raffael, M.-A. Gaveau, B. Soep, J.-M. Mestdagh, J. Caillat, R. Taïeb, A. Maquet



8. 3-7 juin 2007 – **COMET XX – Arcachon, France** – « Ultrafast Dynamics of Acétylacetone of S2 state », L. Poisson, P. Roubin, S. Coussan, B. Soep, J.-M. Mestdag
9. 21-24 octobre 2007 - **RUSSIA-FRANCE JOINT SEMINAR ON MOLECULAR SWITCHING – Saissac, France** – « Gas-Phase Dynamics of Photochromic Molecules », L. Poisson, B. Soep, J.-M. Mestdag, G. Buntinx, M. Tomasulo and F. Raymo

#### COMMUNICATIONS ORALES EN CONFÉRENCES

1. **ALS compendium of Users Abstract 2001** – « VUV Photoionization of Superfluid Liquid Helium Droplets at the ALS » Darcy Peterka, Lionel Poisson, Albrecht Lindinger, Musahid Ahmed, Daniel Neumark (<http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/01139.pdf>)
2. 7-11 Avril 2002 – **223<sup>rd</sup> ACS National Meeting PHYS-241– Orlando, FL** « Photoionization of liquid helium droplet at the ALS » Darcy Peterka, Albrecht Lindinger, Lionel Poisson, Musahid Ahmed, Daniel Neumark
3. 18 Juin 2002 – **57<sup>th</sup> Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy – Columbus, OH** « Photoionization of Liquid He Droplets » Darcy Peterka, Lionel Poisson, Musahid Ahmed and Daniel Neumark
4. **ALS compendium of Users Abstract 2002** – « Photoionization of small carbon clusters » C. Nicholas, J. Shu, D.S. Peterka, L. Poisson, S.R. Leone, M. Ahmed (<http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/02095.PDF>)
5. **ALS compendium of Users Abstract 2002** – « Studies of flame chemistry using synchrotron radiation for photoionization mass spectrometry » T.A. Cool, A. McIlroy, F. Qi, C. Taatjes, P. Westmoreland, L. Poisson, D.S. Peterka, M. Ahmed (<http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/02055.PDF>)
6. 3-4 février 2004 -- **Applications des sources accordables VUV-X fs combinant accélérateurs et lasers : slicing sur SOLEIL et la proposition ARC-EN-CIEL – Orsay, France** -- « Femtosecond dynamics of complex system » Lionel Poisson, Benoît Soep, Jean-Michel Mestdag
7. 10-16 juillet 2004 – **Molecular Beam Conference – Bari, Italie** – « Time resolved observation of multiple electronic configurations in the electronic relaxation of isolated molecules by photoelectron imaging », E. Gloaguen, J.-M. Mestdag, L. Poisson, J.-P. Visticot and B. Soep, M. Coroiu, A. Eppink and D.H. Parker

8. 5-7 décembre 2005 – Journées des phénomènes ultra-rapides – Villeneuve d'Asq –  
« **Dynamique en phase gazeuse de molécules photochromes: spiropyrane et spyrooxazine** »  
L. Poisson, K. Raffael, B. Soep, J.-M. Mestdagh et G. Buntinx
9. 10-14 Novembre 2006 – STERODYNAMICS 2006 – Arcachon, France –« **Ultrafast dynamics of acetylacetone in the S<sub>2</sub> state** » L. Poisson , P. Roubin , S. Coussan , B. Soep et J. M. Mestdagh
10. 24-25 Mai 2007 – Journée de Printemps du GFP – Mulhouse, France – « **Photochimie ultrarapide de l'acétylacétone dans l'état S<sub>2</sub>** » L. Poisson, P. Roubin, S. Coussan, B. Soep, J.-M. Mestdagh

#### INTERVENTIONS ORALES INVITÉES À DES WORKSHOPS

1. 1. 4-5 Octobre 2004 – **PICNIC meeting – Paris, France** – « Additional information given by the photoion velocity map imaging when used on cluster and cluster deposited system », Lionel Poisson, Eric Gloaguen, Jean-Michel Mestdagh, Benoît Soep
2. 15 octobre 2004 – **Réunion SAPHIRS – Orsay, France** – « Expérience de Flamme et d'agrégats », Lionel Poisson
3. 19-20 mai 2005 – **GdR POM3 – Luminy, France** « Dynamique en phase gazeuse de Spiropyranes et Spirooxazines »
4. 24-25 Novembre 2006 – **ChimTronique – Grenoble, France** « Dynamique Femtoseconde de molécules photochromes en phase gazeuse »

#### COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

1. 1995 – ASMS – Etats-Unis -- « **Experimental study and modelisation of the influence of a low frequency component added to the standard RF frequency of a quadrupole analyser.** » C. Beaugrand, L. Poisson, C. Rolando, M. Sablier.
2. Décembre 1998 – GDR Agrégat – Carry-le-Rouet, France -- « **Étude collisionnelle des complexes ioniques Co(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> : Fragmentation et réactivité** » L. Poisson, O. Sublemontier, P. Pradel, J.-M. Mestdagh, J.-P. Visticot
3. 20-25 juin 1999 – Physique en herbe – Ile d'Oléron, France – « **Collision induced dissociation of aqueous cobalt clusters** » L. Poisson, O. Sublemontier, F. Lepetit, P. Pradel, J.-M. Mestdagh, J.-P. Visticot

4. 20-25 novembre 1999 – ERIG99 – Gif-sur-Yvette, France – « **Étude de collision à basse énergie par spectrométrie temps de vol tandem : Application à des agrégats métalliques solvatés** » - L. Poisson, F. Lepetit, J.-M. Mestdagh, P. Pradel, J.-P. Visticot
5. 10-13 juillet 2000 – PAMO2000 – Lyon, France « **Propriétés collisionnelles des agrégats  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=1\dots 10$ )** » L. Poisson, F. Lepetit, F. Réau, J.-M. Mestdagh, J.-P. Visticot, Ph. Maître.
6. 11 octobre 2000 – Commission scientifique de laboratoire - C.E. Saclay, France - « **Water filaments about transition metal ions in  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  clusters** » L. Poisson, F. Lepetit, F. Réau, J.-M. Mestdagh, J.-P. Visticot.
7. 06-11 janvier 2002 – GRC Molecular & Ionic Clusters – Vantura, Californie, Etats-Unis -- « **Collision-Induced-Dissociation (CID) and Photofragmentation of  $(\text{Co,Fe,Au})(\text{H}_2\text{O})_n^+$  clusters** » L. Poisson, F. Lepetit, P. de Pujo, V. Brenner, P. Pradel, J.-M. Mestdagh, J.-P. Dognon, J.-P. Visticot, D.M. Neumark
8. 06-11 janvier 2002 – GRC Molecular & Ionic Clusters – Vantura, Californie, Etats-Unis -- « **Photoelectron Imaging of Helium droplets with synchrotron radiation**» M. Ahmed, D. Peterka, L. Poisson, A. Lindinger, D. Neumark
9. 30 janvier -1 février 2002 -- 49th Western Spectroscopy Association Conference – Pacific Grove, Californie, Etats-Unis -- « **Photoionization of Liquid Helium Droplets** » D. Peterka, L. Poisson, M. Ahmed, D. Neumark
10. 04-06 février 2002 – DOE/BIS Program revue of the ALS – LBNL, Berkeley, Californie, Etats-Unis – « **Photoelectron Imaging of Liquid Helium Droplets with Synchrotron Radiation** » D. Peterka, L. Poisson, A. Lindinger, M. Ahmed, D. Neumark
11. 21-26 juillet 2002 – 29th (International) Symposium on Combustion, Sapporo, Japon « **A New Photoionization Molecular-Beam Mass Spectrometer for Low-Pressure Flame Structure Studies Using High-Intensity Synchrotron Radiation** » F. Qi, A. McIlroy, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, D. S. Peterka, L. Poisson, M. Ahmed,
12. 10-12 octobre 2002 – ALS Users Meeting – LBNL, Berkeley, Californie, Etats-Unis – « **Photoionization of Helium Droplet Using Velocity Map Imaging and Synchrotron Radiation** » D. Peterka, L. Poisson, M. Ahmed, D. Neumark

13. 10-12 octobre 2002 – ALS Users Meeting – LBNL, Berkeley, Californie, Etats-Unis – « **A New Photoionization Molecular-Beam Mass Spectrometer for Flame Chemistry Studies** » F. Qi, A. McIlroy, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, D. S. Peterka, L. Poisson, M. Ahmed,
14. 29-31 janvier 2003 – 50th Western Spectroscopy Association Conference – Pacific Grove, Californie, Etats-Unis – « **Helium Droplet Photoionization** » D. Peterka, L. Poisson, M. Ahmed, D. Neumark
15. 23-27 mars 2003 – 225<sup>th</sup> ACS Meeting – Nouvelle Orléans, Louisiane, Etats-Unis – « **Radical photoionization studies with VUV synchrotron radiation** » C. Nicolas, D. Peterka, M. Ahmed, L. Poisson, B. Ruscic, X. Tang, T. Zhang, and M. L. Morton
16. 23-27 mars 2003 – 225<sup>th</sup> ACS Meeting – Nouvelle Orléans, Louisiane, Etats-Unis – « **VUV photoionization studies of metal and metal oxide clusters** » L. Poisson, J. Shu, D. Peterka, C. Nicolas, M. Ahmed
17. 23-27 mars 2003 – 225<sup>th</sup> ACS Meeting – Nouvelle Orléans, Louisiane, Etats-Unis – « **Dissociative photoionization dynamics in ethane studied by velocity map imaging** » W. Li, L. Poisson, D.S. Peterka, E. Orlando, M. Ahmed, A.G. Suits
18. 23-27 mars 2003 – 225<sup>th</sup> ACS Meeting – Nouvelle Orléans, Louisiane, Etats-Unis – « **Imaging studies of helium nanodroplets** » D. Peterka, L. Poisson, A. Lindinger, M. Ahmed, D. Neumark
19. 6-11 juillet 2003 – GRC Electronic Spectroscopy & Dynamics – Lewinston, Maine, Etats-Unis – « **VUV photoionization of helium nanodroplets** » D. Peterka, L. Poisson, M. Ahmed, D. Neumark
20. 26-29 octobre 2003 – Eastern States Section: The Combustion Institute – University Park, PA, Etats-Unis – « **Selective detection of isomers using a new photoionization MBMS apparatus** » A. Morel, M. Law, P. Westmoreland, T. Cool, K. Nakajima, T. Mostefaoui, F. Qi, A. McIlroy, L. Poisson, D. Peterka, M. Ahmed
21. 28-30 janvier 2004 – 51th Western Spectroscopy Association Conference – Pacific Grove, Californie, Etats-Unis – « **VUV Photoionization studies of small carbon clusters and biomolecules** » Ch. Nicolas, J. Shu, L. Poisson, D. Peterka, S. Leone, M. Ahmed
22. 5-6 février 2004 – LURE-SOLEIL Users Meeting – Orsay, France – « **The Chemical Dynamics Beamline at the Advanced Light Source** » L. Poisson, *et collaborateurs*.

23. 14-16 juin 2004 – G.D.R. Thermodynamique, Fragmentation et Agregation de systèmes moléculaires complexes isolés – Paris, France – « **Desorption Dynamics of a molecule deposited on cluster: Preliminary Results** » L. Poisson, E. Gloaguen, M.-A. Gaveau, J.-M. Mestdagh, B. Soep
24. 5-10 septembre 2004 – GRC Molecular & Ionic Cluster – Aussois, France – « **Femtosecond chemistry of bimolecular reaction deposited on cluster. Preliminary results: velocity mapping** » L. Poisson, E. Gloaguen, C. Brangbour, S. Widmer, M.-A. Gaveau, J.-M. Mestdagh, B. Soep
25. 21-22 octobre 2004 - Commission scientifique de laboratoire – Saclay, France « **Chemical Dynamics: Femtochemistry of organic molecules** » E. Gloaguen, L. Poisson, F. Lepetit, J.-M. Mestdagh, B. Soep
26. 18-19 janvier 2006 – 1<sup>st</sup> Soleil Users' Meeting – Orsay, France « **Dynamique Femtoseconde de relaxation des métalloporphyrines en milieu isolé** », S. Sorgues, L. Poisson, K. Raffael, L. Krim, B. Soep, N. Shafizadeh
27. 20-21 juin 2006 – Atelier « Dynamique, réactivité et fragmentation : techniques expérimentales » GdR 2758 – Orsay, France « **Experimental Probe of Multicharged Argon Atoms Created by Low field Ionization of Argon Clusters** » L. Poisson, K. Raffael, M.-A. Gaveau, J.-M. Mestdagh, B. Soep, J. Caillat, R. Taïeb, A. Maquet
28. 31 juillet - 4 août 2006 – 15th International Conference on Ultrafast Phenomena – Azilomar, Californie, Etats-Unis (poster non officiel) « **Experimental Probe of Doubly charged Argon Atoms Created by Low field Ionization of Argon Clusters** » L. Poisson, K. Raffael, M.-A. Gaveau, J.-M. Mestdagh, B. Soep, J. Caillat, R. Taïeb, A. Maquet
29. 31 juillet - 4 août 2006 – 15th International Conference on Ultrafast Phenomena – Azilomar, Californie, Etats-Unis (poster non officiel) « **Chemical Dynamics: Femtochemistry of photochromic molecules** » L. Poisson, K. Raffael, J.-M. Mestdagh, B. Soep, G. Buntinx
30. 9 – 11 octobre 2006 – Séminaire de laboratoire – Etretat, France « **La femtochimie dans le groupe Dynamique Réactionnelle** », J.-M. Mestdagh, L. Poisson, B. Soep
31. 22 – 27 juillet 2007 – Femtochemistry & Femtobiology 8 – Oxford, Grande-Bretagne « **Low field Ionization of Argon Clusters & Dynamics of deposited molecule** », L. Poisson, K. Raffael, M.-A. Gaveau, J.-M. Mestdagh, B. Soep, J. Caillat, R. Taïeb, A. Maquet

## COMMUNICATIONS TÉLÉVISÉES

1. 09 Mars 1999 – « **Expérience : Défi Expérimental** » Archimède (Arté) – Ex Nihilo, 52, rue J.-P. Timbaud 75011 PARIS. 3 rediffusions (Archimède et E=M6). (<http://www.artetv.com/hebdo/archimed/19990309/ftext/sujet3.html>)
2. 16 Mars 1999 – « **Expérience : L'épreuve finale** » Archimède (Arté) – Ex Nihilo, 52, rue J.-P. Timbaud 75011 PARIS. 3 rediffusions (Archimède et E=M6). (<http://www.artetv.com/hebdo/archimed/19990316/ftext/sujet3.html>)

## SÉMINAIRES

1. 22 février 2000 – **École Polytechnique (Palaiseau, France)** : « Propriétés spectroscopiques et collisionnelles des ions  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=1\dots9$ ) »
2. 15 Juin 2000 – **C.E. Saclay (Gif-sur-Yvette, France)** : « Propriétés collisionnelles des agrégats  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  et  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n=1\dots9$ ) »
3. 01 Mars 2001 – **C.E. Saclay (Gif-sur-Yvette, France)** : « Étude collisionnelle des agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  : Approche expérimentale et théorique »
4. 14 Mars 2001 – **École Normale Supérieure (Paris, France)** : « Étude collisionnelle des agrégats  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  : Approche expérimentale et théorique »
5. 24 Octobre 2001 – **Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** : « Study of  $(\text{Co,Fe,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1\dots10}^+$  clusters by Collision-Induced-Dissociation »
6. 26 Novembre 2001 – **University of California at Berkeley (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** : « Study of  $(\text{Co,Fe,Au})(\text{H}_2\text{O})_{1\dots10}^+$  clusters by Collision-Induced-Dissociation and Photofragmentation »
7. 13 Mars 2002 - **Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** : « Helium droplet Photoionization : a first mechanism »
8. 18 Mars 2002 - **University of California at Berkeley (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** : « Helium droplet Photoionization : a first mechanism »
9. 12 Décembre 2002 - **C.E. Saclay (Gif-sur-Yvette, France)**: « Photoionisation d'agrégat d'hélium à l'Advanced Light Source »

10. 17 Décembre 2002 - **LASIM - Campus de la Doua (Lyon, France)**: « Photoionisation d'agrégat d'hélium à l'Advanced Light Source »
11. 3 Mars 2003 – **University of California at Berkeley (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** : « VUV photoionization of He-droplets at the ALS »
12. 5 Mars 2002 - **Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** : « VUV photoionization of He-droplets at the ALS »
13. 28 Avril 2003 – **LURE – Université Paris-Sud (Orsay, France)** : « Photoionisation d'agrégat d'hélium à l'Advanced Light Source »
14. 15 Mai 2003 – **LAC – Université Paris-Sud (Orsay, France)** : « Photoionisation d'agrégat d'hélium à l'Advanced Light Source »
15. 9 décembre 2003 – **LCT – Université de Marne-la-vallée (Marne-la-vallée, France)** : « Photoionisation VUV d'agrégats »
16. 14 octobre 2004 – **LPQ – Université Paul Sabatier (Toulouse, France)** « Dynamique d'ionisation d'agrégats d'argons ionisés »
17. 15 avril 2005 – **LPPM – Université Paris XI (Orsay, France)** « Dynamique femtoseconde de systèmes complexes en phase gazeuse »
18. 27 juin 2006 – **IPC – Julius-Maximilians-Universität – (Würzburg, Allemagne)** « Investigating chemical dynamics by fs-time resolved photoelectron & photoion velocity map imaging »
19. 28 juillet 2006 – **ALS – Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, Californie, Etats-Unis)** « Investigating femtosecond excited state and ion dynamics using fs time resolved velocity map imaging »
20. 19 octobre 2006 – **Chemical Dynamics Laboratory – RIKEN (Wako, Japon)** « Investigating femtosecond excited state and ion dynamics using fs time resolved velocity map imaging »
21. 27 Avril 2007 – **DMLP – Radboud University Nijmegen (Nijmegen, Pays-Bas)** « Fragmentation Dynamics of Argon Clusters & Oxygen molecules »

## AUTRES ACTIVITÉS BÉNÉVOLES

### CRÈCHE PARENTALE « LES FILOUSTICS »

2004-

Vice-trésorier 2004-2005, puis 2007-

Chargé des payes et des relations avec les organismes de prélèvement sociaux.

Commission chargée de gérer la reconstruction de la crèche.

Mise en place de la convention collective.



## Résumé

La dynamique réactionnelle est l'étude du comportement d'un système moléculaire, ou d'un ensemble de systèmes atomiques et moléculaires en réponse à une excitation externe photonique ou collisionnelle. Ces excitations localisent l'énergie déposée de manière différente, et peuvent être accompagnées du réaménagement de liaisons chimiques dans la molécule. Quelque soit le mode d'excitation choisi, ces réaménagements peuvent se réaliser selon un processus soit statistique, soit impulsif. Dans ce dernier cas, qui intervient dans toutes les dynamiques rapides ( $< 10$  ps), les modifications structurales de la molécule ont lieu selon le ou les quelques degrés de libertés du système concernés par le processus d'excitation. Il s'agit donc d'une évolution directe où l'énergie n'est pas thermodynamiquement équirépartie dans tous les modes de vibration de la molécule. Un système a priori complexe peut donc, dans le cadre d'une évolution très rapide où seules quelques coordonnées sont concernées, présenter une évolution obéissant à un modèle extrêmement simplifié. La dynamique réactionnelle a donc, en soi, pour but d'isoler les coordonnées par lesquelles se propage l'énergie déposée par le processus d'excitation.

L'objectif a été d'étudier des systèmes aussi proches possibles de problématiques liées à la chimie organique. Celle-ci présente certes des molécules à squelette carboné (voir chapitre « Molécules Organiques : un pas vers la photochimie organique »), mais aussi des intermédiaires réactionnels très réactifs (voir chapitre « Composés carbonés insaturés »). Plus généralement les réactions ont lieu dans un solvant, d'où l'intérêt d'en étudier l'influence de manière quantifiée. C'est la raison pour laquelle j'ai étudié des systèmes déposés sur agrégats afin de bénéficier de la puissance des techniques de la phase gazeuse tout en utilisant un solvant modèle et modifiable à volonté (voir chapitre « Solvation des systèmes en phase gazeuse : effets de solvant »). Naturellement, cela m'a aussi conduit à étudier préalablement un certain nombre de problématiques liées à la structure électronique des agrégats (voir chapitre « Dynamique d'agrégats purs ») et à des systèmes modèles (voir chapitres « Molécules organiques : un pas vers la photochimie organique » et « Dynamique des systèmes modèles »). L'évolution de ce programme de recherche structure mon activité et détermine mes projets scientifiques.

## Mots Clés

Dynamique Réactionnelle	Femtochimie organique	Photochimie
Dissociation induite par collision	Phase gazeuse	Agrégats      Solvation
Imagerie de vitesse	Photoelectron	Combustion

## Abstract

Reaction dynamics is the study of the behaviour of a molecular system, or an ensemble of atomic and molecular systems following a photonic or collisional excitation. These excitations localize differently the deposited energy, and can induce a change in the chemical bonds of the molecule. Independently of the excitation is used, these reactions can be either statistical, or behave in an impulsive character. In this latter case, which is involved in all the rapid dynamics ( $< 10$  ps), the structural modifications of the molecule takes place according to only few molecular coordinates of the excited system. Thus it consists in a direct evolution where the energy is not thermodynamically distributed over all the vibration modes of the molecule. Within the framework of a very fast evolution where only several coordinates are concerned, a complex system can presents an evolution obeying to an extremely simplified model. The goal of the Reaction dynamics is to isolate the main relaxation pathway of the excitation energy.

The objective of this research is to consider systems related to organic chemistry: molecules with a carbon skeleton have been studied (see chapter "Organic Molecules: a step towards organic photochemistry") and also very reactive intermediates (see chapter "Unsaturated molecules"). Many important reactions take place in a solvent. This is the reason why I studied systems deposited upon argon clusters in order to benefit from the power of the gas phase experiments, allowing the use of a controlled and adjustable solvent (see chapter "Solvation of gas phase systems: Solvent Effects"). I also studied the contribution and behaviour of the electronic structures of the clusters themselves (see chapter "Pure Clusters Dynamics") and on model systems (see chapters "Organic Molecules: a step towards Organic Photochemistry" and "Model systems Dynamic"). The evolution of this research program structures my activity and determines my scientific projects.

## Keywords

Reaction dynamics	Organic Femtochemistry	Photochemistry
Collision-Induced Dissociation	Gas phase	Cluster Solvation
Velocity map Imaging	Photoelectron	Combustion